

Schaltbare Kapillarporenmembranen durch Oberflächenfunktionalisierung mit stimuli-responsiven Polymersystemen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereichs Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Christian Geismann

aus Dorsten

Essen 2007

Tag der mündlichen Prüfung: 30.05.2007

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Hasselbrink

Referent: Prof. Dr. M. Ulbricht

Korreferent: Prof. Dr. H.-W. Siesler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2003 bis Oktober 2006 am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht angefertigt.

„Hiermit bestätige ich, die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.“

Christian Geismann

Ich danke:

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht

für die Bereitstellung des Themas, die gewährte Freiheit bei der Durchführung, seine wertvollen Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr. H.-W. Siesler

für die Übernahme des Korreferats,

Herrn Prof. Dr. Andriy Yaroshchuk

für die gute Kooperation und seinen Beitrag zur Evaluierung der elektrokinetischen Effekte,

allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Frau Dipl.-Chem. Ing. Inge Danielzik, Frau Dipl.-Ing. Danuta Wyszynski, Frau Claudia Schenk und Herrn Dipl.-Chem. Marcel Gawenda

für die stets sehr gute Arbeitsatmosphäre und die vielen hilfreichen Diskussionen,

meiner Schwester Stephanie Selonke

für ihre Hilfestellung bei der Korrektur des Textes,

meiner Frau Silke

für den bedingungslosen Rückhalt und ihre moralische Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre,

meinen Eltern

für ihre immerwährende Unterstützung und ihre Geduld.

Meinen Eltern gewidmet.

„Die logische Einfachheit ist der einzige Weg,
auf dem wir zu tiefen Erkenntnissen geführt werden.“

Albert Einstein

Teile dieser Dissertation sind in folgenden Fachzeitschriften publiziert worden:

C. Geismann, M. Ulbricht, "Photoreactive Functionalization of Poly(ethylene terephthalate) Track-Etched Pore Surfaces with 'Smart' Polymer Systems", *Macromol. Chem. Phys.*, 206, **2005**, 268.

C. Geismann, A. Yaroshchuk, M. Ulbricht, "Permeability and Electrokinetic Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Capillary Pore Membranes with grafted Temperature-Responsive Polymers", *Langmuir*, 23, **2007**, 76.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen	3
2.1	Stimuli-responsive Polymere.....	3
2.1.1	Allgemeine Eigenschaften und Strukturen	3
2.1.2	Polyacrylsäure, Poly-N-isopropylacrylamid und ihre Copolymere.....	4
2.1.3	Salzeffekte in wässrigen kolloidalen Lösungen.....	7
2.1.4	Oberflächenfixierte Pfropfcopolymere	8
2.2	Primärfunktionalisierung von Polyethylenterephthalat-Oberflächen	10
2.2.1	Oxidative Hydrolyse	11
2.2.2	Aminierung.....	12
2.3	Charakterisierung.....	13
2.3.1	Reversible ionische Farbstoffbindung	13
2.3.1.1	Quantitative Carboxylgruppenbestimmung	13
2.3.1.2	Quantitative Aminogruppenbestimmung	13
2.3.2	Kontaktwinkelmessmethoden	14
2.3.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	15
2.3.4	Permporometrie	16
2.3.5	Stofftransport durch Membranen	18
2.3.5.1	Konvektiver Fluss	18
2.3.5.2	Diffusion	19
2.3.5.3	Elektrisch induzierter Stofftransport.....	20
2.3.6	Elektrokinetische Charakterisierung.....	21
2.3.6.1	Elektrochemische Doppelschicht.....	21
2.3.6.2	Zetapotential.....	22
2.3.6.3	Elektroviskoser Effekt.....	23
3	Zielsetzung	25

4	Experimentelles.....	27
4.1	Basismembranen und Primärfunktionalisierung	27
4.1.1	Oxidative Hydrolyse	27
4.1.2	Aminierung.....	28
4.2	Synthese des kationischen Benzophenonderivats	28
4.2.1	Synthese von 4-Brommethylbenzophenon	28
4.2.2	Synthese von N-(p-Benzoylbenzyl)-N,N,N-triethylammoniumbromid...28	
4.3	UV-initiierte Oberflächenfunktionalisierung via „Grafting-from“	29
4.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Oberflächenfunktionalisierung.....	29
4.3.2	Oberflächenfunktionalisierung mit Acrylsäure	30
4.3.3	Oberflächenfunktionalisierung mit N-Isopropylacrylamid	30
4.3.4	Oberflächenfunktionalisierung mit Acrylsäure und N-Isopropylacrylamid	30
4.3.4.1	Statistische Pfropfcopolymerisation.....	30
4.3.4.2	Sequentielle radikalische Blockcopolymerisation via „Grafting-from“ mit Benzophenon	31
4.3.4.3	Sequentielle radikalische Blockcopolymerisation via „Grafting-from“ mit Xanthon.....	31
4.4	Charakterisierungen.....	32
4.4.1	Reversible ionische Farbstoffbindung	32
4.4.1.1	Quantitative Carboxylgruppenbestimmung	32
4.4.1.2	Quantitative Aminogruppenbestimmung	32
4.4.2	Kontaktwinkelmessungen	33
4.4.3	Charakterisierung der Photoinitiatoren.....	33
4.4.4	Permporometrie	33
4.4.5	Rasterelektronenmikroskopie.....	34
4.4.6	Funktionalisierungsgrad und trockene Schichtdicken	34
4.4.7	Permeabilitätsmessungen, hydrodynamische Porendurchmesser und hydrodynamische Schichtdicken.....	35
4.4.8	Zetapotential	36
4.4.9	Diffusionsmessungen.....	37

5	Ergebnisse.....	39
5.1	Charakterisierung der Basismembranen.....	39
5.2	Primärfunktionalisierung.....	43
5.3	Oberflächenfunktionalisierung mit Acrylsäure	45
5.3.1	Auswahl geeigneter Synthesekonditionen	45
5.3.1.1	Druck- und Zeitabhängigkeit der Permeabilität.....	45
5.3.1.2	Permeabilitätsmessungen	48
5.3.2	Oberflächenspezifische Photoinitiiierung	49
5.3.2.1	Charakterisierung der Photoinitiatoren	50
5.3.2.2	Funktionalisierungsgrad, trockene Schichtdicke und Carboxylgruppenkonzentration.....	51
5.3.2.3	Permeabilität und effektive hydrodynamische Schichtdicke	52
5.4	Oberflächenfunktionalisierung mit N-Isopropylacrylamid	54
5.4.1	Funktionalisierungsgrad und trockene Schichtdicke	54
5.4.2	Zetapotential	55
5.4.3	Permeabilität und effektive hydrodynamische Schichtdicke.....	57
5.4.4	Einfluss der Oberflächenladung der Membran und der Ionenstärke der Lösung auf die Permeabilität	58
5.5	Oberflächenfunktionalisierung mit Acrylsäure und N-Isopropylacrylamid....	62
5.5.1	Statistische Pfcopolymerisation	62
5.5.2	Sequentielle radikalische Blockcopolymerisation via „Grafting-from“ mit Benzophenon.....	63
5.5.2.1	Kontaktwinkelmessungen.....	65
5.5.2.2	Diffusionsmessungen	65
5.5.3	Sequentielle radikalische Blockcopolymerisation via „Grafting-from“ mit Xanthon	66

6	Diskussion	68
6.1	Porenstruktur	68
6.2	Oberflächenchemie	71
6.3	Synthese von Pfropfcopolymerschichten auf Porenoberflächen	74
6.3.1	Evaluierung der Oberflächenspezifität der Photoinitiiierung	74
6.3.2	Polyacrylsäure	78
6.3.3	Poly-N-isopropylacrylamid	80
6.3.4	Oberflächenbedeckung	82
6.3.5	Copolymere aus Polyacrylsäure und Poly-N-isopropylacrylamid	85
6.4	Schichtdicken und stimuli-responsive Schichtdickenänderung von gequollenen Polymerschichten	86
6.4.1	Effekte der Messflüssigkeit	86
6.4.1.1	Elektroviskoser Effekt	87
6.4.1.2	Ionenstärkeeffekt	89
6.4.2	pH-Effekte	91
6.4.3	Temperatureffekte	92
6.4.4	Schereffekte	96
6.4.5	Kombinierte pH- und Temperatureffekte	97
6.5	Anwendbarkeit auf größere Geometrien und Grenzen der Methode	101
7	Zusammenfassung und Ausblick	103
8	Literaturverzeichnis	105
A	Abkürzungsverzeichnis	109
B	Symbolverzeichnis	110
C	Chemikalienliste	112
D	Publikationsliste	114
E	Lebenslauf	117

1 Einleitung

Die Funktionalisierung von Polymeren spielt eine herausragende Rolle bei der Entwicklung moderner Polymerwerkstoffe. Dies gilt insbesondere für poröse Polymermembranen, da diese ein sehr breites Anwendungsspektrum besitzen, welches durch eine Oberflächenfunktionalisierung erheblich erweitert werden kann. Durch die Modifizierung der Oberfläche können die Grenzflächeneigenschaften an die Anforderungen der jeweiligen Anwendung angepasst werden, während die mechanischen Eigenschaften des Basispolymers erhalten bleiben.^[1] Polymeroberflächen können auf einfache Weise mit funktionellen Polymeren unter milden Bedingungen mittels UV-Belichtung modifiziert werden. Bekannte und etablierte Methoden sind „Grafting-to“^[2] und „Grafting-from“-Reaktionen,^[3] wobei sich letztere durch eine hohe Flexibilität bezüglich der Funktionalität der Schicht sowie der Oberflächenbedeckung auszeichnen. Der Einsatz eines Photoinitiators, z.B. Benzophenon, der nach UV-Anregung und Wasserstoffabstraktion ein Starterradikal an der Basispolymeroberfläche erzeugt und somit die heterogene Pfropfreaktion einleitet, erlaubt eine selektive und sehr effiziente Modifizierung der Oberfläche.^[4-7] Die UV-initiierte „Grafting-from“-Funktionalisierung von porösen Membranoberflächen mit stimuli-responsiven Polymersystemen wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen eingehender untersucht.^[8-11] Stimuli-responsive Polymere sind dafür bekannt, eine oder mehrere ihrer Eigenschaften bei Applizierung eines externen Stimulus reversibel zu ändern.^[12] Von besonderem Interesse sind dabei Änderungen des Volumens und der Länge, da diese Effekte für die Schaltbarkeit von Transportwegen in kleinen Dimensionen, z.B. in Lab-on-Chip-Systemen, nutzbar gemacht werden können.^[13-18] Auch oberflächenfunktionalisierte poröse Polymermembranen können Modellsysteme für solche neuartige Ventile darstellen.^[19-21]

Die Untersuchung von Pfropfreaktionen und dünnen gepfropften Polymerfilmen auf Oberflächen von Materialien ist problematisch, da die Gesamteffekte typischerweise sehr klein sind. Oberflächenbedeckung und -funktionalität können durch übliche Oberflächenanalysemethoden wie Kontaktwinkelmessungen, XPS oder chemische Derivatisierung in Kombination mit spektroskopischen Analysen ermittelt werden,^[1,22] dennoch ist eine Quantifizierung sehr schwierig. Dies gilt insbesondere, wenn keine

verlässlichen Informationen über die Dicke der gepropften Schicht vorhanden sind. Diese kann zwar durch Techniken wie Ellipsometrie, Oberflächenplasmonenresonanz oder Rasterkraftmikroskopie bestimmt werden, jedoch sind hierfür spezielle planare Substrate (z.B. funktionalisiertes Glas oder Siliziumwafer), sowie oftmals auch zusätzlich Modelle zur Auswertung der Messungen notwendig. Die Verwendung einer Polymermembran mit einer gleichmäßigen Porenstruktur als Substrat stellt eine neuartige Alternative zu den o.a. Methoden dar, da die Gesamteffekte hier aufgrund der erheblich größeren spezifischen Oberfläche im Vergleich zu planaren Substraten größer sind. Bei ausreichend großen Porendurchmessern und einer gleichmäßigen Funktionalisierung kann die hydraulische Membranpermeabilität, d.h. die Reduzierung des Porendurchmessers, Informationen über die gepropfte Schichtdicke liefern (vgl. Abb. 1.1). Geeignete Membranen sind Kernspurmembranen, die aufgrund des Herstellungsprozesses Kapillarporen mit einer sehr engen Porengrößenverteilung besitzen.^[23] Derartige Membranen wurden bereits mit unterschiedlichen Anwendungshintergründen bei „Grafting-from“-Funktionalisierungen verwendet.^[11,24-30]

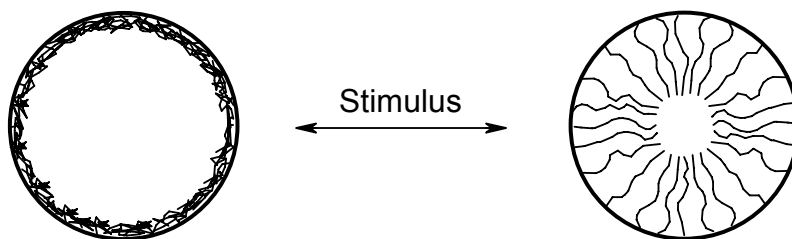


Abb. 1.1. Schematische Darstellung der Schichtdicken- bzw. Porendurchmesservariation in einer gleichmäßigen Membranpore, oberflächenfunktionalisiert mit einem stimuli-responsiven Polymer.

Die in dieser Arbeit synthetisierten und analysierten Membranen sollen einerseits als ein Modellsystem für Nanoventile dienen, andererseits soll die Möglichkeit als neues Hilfsmittel bei der Charakterisierung dünner gepropfter Schichten evaluiert werden.

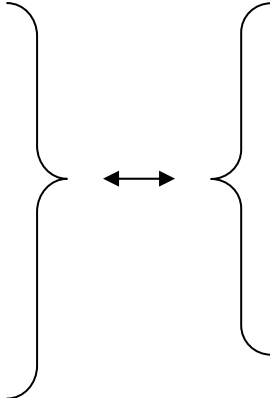
2 Grundlagen

2.1 Stimuli-responsive Polymere

2.1.1 Allgemeine Eigenschaften und Strukturen

So genannte „intelligente Polymere“ sind Polymersysteme, die eine relativ große und eindeutige physikalische oder chemische Eigenschaftsänderung als Folge eines externen Stimulus zeigen. Diese Effekte sind auf reversible Strukturänderungen auf molekularer oder supramolekularer Ebene zurückzuführen.^[12,31-34] Typische änderbare Eigenschaften sind beispielsweise Form (Länge, Volumen), optische oder mechanische Eigenschaften, Stimuli können z.B. pH-Änderungen oder Temperaturänderungen sein. Weitere Eigenschaften und Stimuli sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

Tab. 2.1. Mögliche externe Stimuli und änderbare Eigenschaften nach Hoffman.^[12]

Externer Stimulus		Eigenschaftsänderung
Δ Temperatur		Phase
Δ pH		Form
Δ Ionen		optische Eigenschaften
Δ elektrisches Feld		mechanische Eigenschaften
Δ Lösungsmittel		elektrisches Feld
Δ Reaktand		Oberflächenenergie
Δ Licht oder UV		Katalyseeigenschaften
Δ Belastung		Barriereigenschaften
Δ molekulare Erkennung		molekulare Erkennung
Δ magnetisches Feld		

Der Vorteil von stimuli-responsiven Polymeren gegenüber anderen Materialien liegt in der vielfältigen Anwendbarkeit sowie der Möglichkeit der Kombination von Eigenschaften. Zusätzlich ist prinzipiell eine direkte Umsetzung der chemischen Effekte (vermittelt durch die Bauprinzipien von Makromolekülketten und -netzwerken) von der Nano- in die Mikro- und Makroskala machbar. In den letzten Jahren fokussierte sich das Interesse auf wässrige Polymerlösungen, Grenzflächen und Hydrogele,^[12,35-37] Abb. 2.1 zeigt schematisch derartige Polymersysteme.

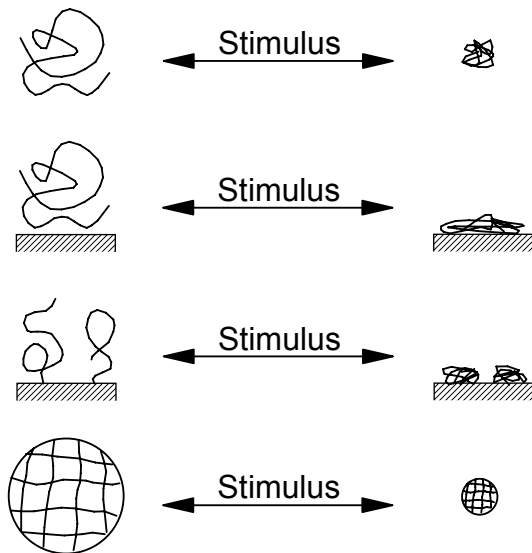


Abb. 2.1. Beispiele von stimuli-responsiven Polymersystemen in Lösung, auf Oberflächen und als dreidimensionale Hydrogele.^[12]

2.1.2 Polyacrylsäure, Poly-N-isopropylacrylamid und ihre Copolymere

Polyacrylsäure (PAA), dargestellt in Abb. 2.2 links, hat einen pK_A -Wert von ca. 4.^[38] Bei pH-Werten oberhalb des pK_A -Werts sind sämtliche Carboxylgruppen der PAA deprotoniert, so dass es zwischen den Carboxylgruppen intra- und intermolekular zu repulsiven Wechselwirkungen kommt. In der Folge nehmen die Makromoleküle Strukturen expandierter Knäuel an. Bei einer Protonierung der Carboxylgruppen, d.h. einer pH-Änderung unter den pK_A -Wert der PAA, werden die Abstoßungseffekte verringert und es werden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Es kommt somit zu einer Knäuelbildung und das Polymer liegt nicht mehr in gestreckter oder ähnlicher Struktur vor. Der pK_A -Wert von 4 stellt jedoch keine scharfe Umschlaggrenze dar, sondern steht für einen Umschlagbereich, da die Carboxylgruppen bei der Verringerung des pH-Werts nicht sämtlich, sondern sukzessive protoniert bzw. bei der Erhöhung des pH-Werts deprotoniert werden (vgl. pH-Abhängigkeit der Permeabilität einer PAA-funktionalisierten Membran in Abb. 5.7). Bei gepfropften „Bürsten“-Strukturen auf Oberflächen^[1] und dreidimensionalen Hydrogelen hat zusätzlich der osmotische Druck einen Einfluss auf die Konformation des Polymers.

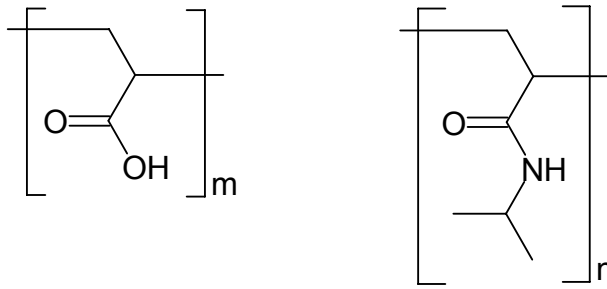


Abb. 2.2. Polyacrylsäure (PAA, links) und Poly-N-isopropylacrylamid (PNIPAAm, rechts).

Bei Poly-N-isopropylacrylamid (PNIPAAm), abgebildet in Abb. 2.2 rechts, handelt es sich um ein „intelligentes Polymer“, bei dem eine Strukturänderung durch eine Änderung der Temperatur auftritt. Oberhalb einer kritischen Temperatur, der so genannten „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST, im Fall des PNIPAAm 32 °C), findet eine Phasenseparation von Polymer und Lösungsmittel (Wasser) statt,^[12,31,32,39-41] die auf die Koexistenz von hydrophilen und hydrophoben Gruppen in dem Molekül zurückgeführt werden kann.

Unterhalb der LCST wird durch die exotherme Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Amidgruppen des gelösten Polymers und dem Wasser die freie Enthalpie der Lösung herabgesetzt,^[31] dies bedeutet eine Stabilisierung der Lösung. Dem entgegengerichtet ist eine Verringerung der Mischungsentropie, d.h. eine negative Entropieänderung durch die spezifische molekulare Orientierung der Wasserstoffmoleküle sowie durch die Bildung von Käfigstrukturen um die hydrophoben Isopropylgruppen (hydrophober Effekt),^[31,32] deren Beitrag zur freien Enthalpie mit 14-40 kJ/mol^[32] zwar kleiner als der der Wasserstoffbrückenbindung (ca. 50 kJ/mol^[42]), jedoch nicht vernachlässigbar klein ist.

Mit steigender Temperatur werden zunächst die Wasserstoffbrückenbindungen der freien Wassermoleküle mit dem Polymer zerstört^[31,40] und es werden zunehmend intramolekulare Wasserstoffbrücken gebildet,^[41] so dass die freie Enthalpie der Lösung durch den entropischen Beitrag dominiert wird. In der Konsequenz kommt es zu einer Phasenseparation.

Wird PNIPAAm zusammen mit einem Vernetzer synthetisiert, so entsteht ein temperatur-responsives Hydrogel. Hydrogele sind chemisch und/oder physikalisch verknüpfte Polymernetzwerke, die dazu in der Lage sind, Wasser aufzunehmen (Quellen) oder abzugeben (Entquellen), dabei jedoch selbst in Wasser unlöslich sind.^[40] Gequollene PNIPAAm-Hydrogele reagieren bei einer Änderung der Temperatur über die LCST des Polymers hinaus mit einer reversiblen Volumenänderung. Bei einer Temperaturerhöhung wird das im Netzwerk enthaltene Wasser aufgrund der Hydrophobie des Gels aus diesem verdrängt und die o.a. hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den PNIPAAm-Ketten werden ausgebildet. Damit wird die Ordnung der Wassermoleküle, die aus dem Polymernetzwerk entfernt wurden, erheblich verringert und die Gesamtentropie trotz einer erhöhten Ordnung des Polymers durch das Entquellen des Gels erhöht. Der kritische Volumenphasenübergang ist schematisch in Abb. 2.3 dargestellt.

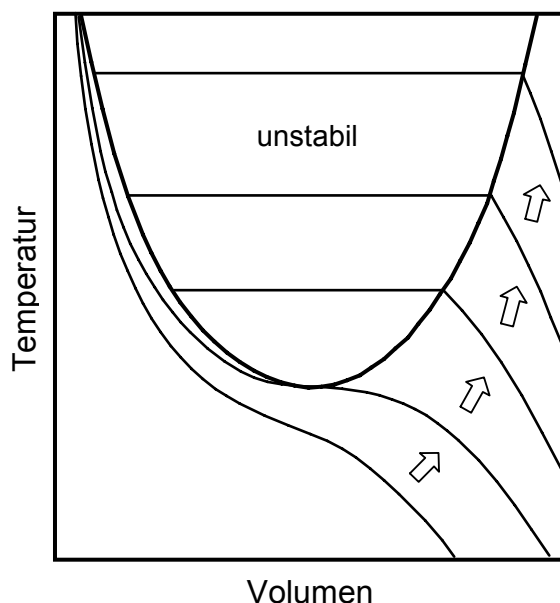


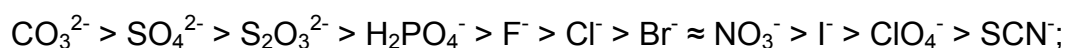
Abb. 2.3. Schematische Darstellung des Volumenphasenübergangs (nach Shibayama et al.^[32]).

Die Lage der LCST und die Art des Phasenübergangs (kontinuierlich, diskontinuierlich) kann durch die Kombination mit weiteren Polymeren signifikant geändert werden.^[12,43-47] So führt eine Zunahme der Hydrophilie des Gesamtpolymers, z.B. durch die Einführung ionischer Gruppen, zu einer Erhöhung der LCST und zu einem diskontinuierlichen kritischen Phasenübergang, angezeigt in Abb. 2.3 durch die Pfeile. Es ist dabei jedoch von großer Bedeutung, ob die Copolymere

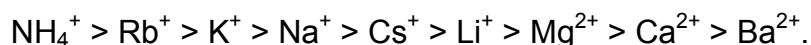
statistisch oder in Blöcken polymerisiert werden, da der Temperatureffekt des PNIPAAm erst ab einer bestimmten Sequenzlänge in Erscheinung tritt. So bedeutet eine Unterbrechung längerer PNIPAAm-Ketten durch einzelne Acrylsäuremonomere oder -oligomere eine Verschiebung der LCST zu höheren Temperaturen, bevor bei einem Anteil an Acrylsäure (AA) von ca. 40% der Temperatureffekt aufgrund des hydrophilen Charakters der AA nicht mehr beobachtet werden kann.^[47] Bei Blockcopolymeren dagegen dominiert ein anderer Einfluss die LCST. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den PNIPAAm- und PAA-Ketten bei pH-Werten, die unterhalb des pK_A -Werts von PAA liegen, wird die LCST signifikant verringert.^[46-48] Bei pH-Werten oberhalb des jeweiligen pK_A -Werts liegen die Carboxylgruppen deprotoniert vor und die Wasserstoffbrücken werden zerstört. In diesem Zustand besitzen Blockcopolymere in etwa dieselbe LCST wie das Homopolymer aus N-Isopropylacrylamid (NIPAAm), so dass solche Polymere prinzipiell sowohl durch eine Änderung der Temperatur als auch durch eine Änderung des pH-Werts geschaltet werden können. Die Synthese von PNIPAAm-Blockcopolymeren wurden bislang von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht.^[43,44,46]

2.1.3 Salzeffekte in wässrigen kolloidalen Lösungen

Im Jahr 1888 entdeckte der Physiologe Frank Hofmeister die Fähigkeit verschiedener Salze, Proteine aus einer wässrigen Lösung zu fällen.^[49] Die dabei auftretenden Ordnungen der Anionen und Kationen sind heute bekannt als Hofmeistersche Reihen. Die typische Reihenfolge der Anionen ist:



die Reihenfolge der Kationen sieht wie folgt aus:



Die Ionen links von Cl^- bzw. Na^+ gehören dabei zu der Gruppe der Kosmotropen (= Stoffe, die die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in flüssigem Wasser und ein Aussalzen von Proteinen begünstigen), während die rechten den Chaotropen (= Stoffe, die Wasserstoffbrückenbindungen in flüssigem Wasser zerstören und die Löslichkeit von Proteinen begünstigen) zugehörig sind.

Die Hofmeister-Serie ist weitestgehend auf synthetische Polymere übertragbar.^[49,50] Im Fall des PNIPAAm bewirken kosmotrope Anionen eine deutlich größere Verringerung der LCST als chaotrope Anionen, da Kosmotrope durch die Stabilisierung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Wassers eine Zunahme der Hydrophobie des Polymers begünstigen und so die Entropie des Gesamtsystems herabsetzen (vgl. Erläuterungen zum Volumenphasenübergang in Kapitel 2.1.2). Zusätzlich findet bei einer ausreichend großen Konzentration an Kosmotropen der Wechsel von einem Ein-Schritt-Phasenübergang zu einem Zwei-Schritt-Phasenübergang statt (vgl. Abb. 2.3).^[49]

2.1.4 Oberflächenfixierte Pfropfcopolymere

Eine einfache Methode zur Funktionalisierung von Polymeroberflächen ist die „Grafting-from“-Reaktion.^[1,18,51] An der Oberfläche des Substrats werden durch Glimmentladung,^[24] Plasmabehandlung,^[52] Gamma-^[53] oder UV-Strahlung^[51] Radikale erzeugt, die die Pfropfcopolymerisation initiieren. Bei letzterer Methode kann die Anwesenheit eines Photoinitiators (PI) insbesondere für die Oberflächenspezifität der Initiierung von Vorteil sein, ist jedoch bei photoreaktiven Polymeren nicht obligatorisch.^[3,54] Pfropfcopolymerisationen mit Photoinitiatoren können sehr effizient in zwei Schritten durchgeführt werden, dabei wird zunächst der Photoinitiator an der Polymeroberfläche adsorbiert. Im zweiten Schritt wird das Substrat dann zur Erzeugung von Starterradikalen an der Oberfläche in Anwesenheit des Monomers mit UV-Strahlung belichtet. Diese UV-initiierte „Grafting-from“-Reaktion ist schematisch in Abb. 2.4 gezeigt.

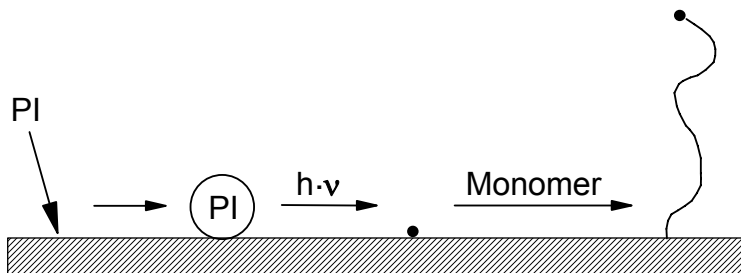


Abb. 2.4. Schematische Darstellung der UV-initiierten „Grafting-from“-Reaktion mit Präadsorption eines Photoinitiators.

Ein typischer Photoinitiator für diese Methode ist Benzophenon, dessen Struktur in Abb. 2.5a dargestellt ist. Durch die UV-Belichtung wird die Carbonylgruppe angeregt und kann so ein Wasserstoffatom des Polymersubstrats abstrahieren. An der Substratoberfläche verbleiben somit Radikale, die als Starterradikale für die „Grafting-from“-Copolymerisation dienen. Der Vorteil dieses Photoinitiators liegt darin, dass die durch die Wasserstoffabstraktion erzeugten Benzpinakolradikale eine zu niedrige Reaktivität besitzen, um eine Polymerisation in der Lösung als unerwünschte Nebenreaktion zu starten.^[51]

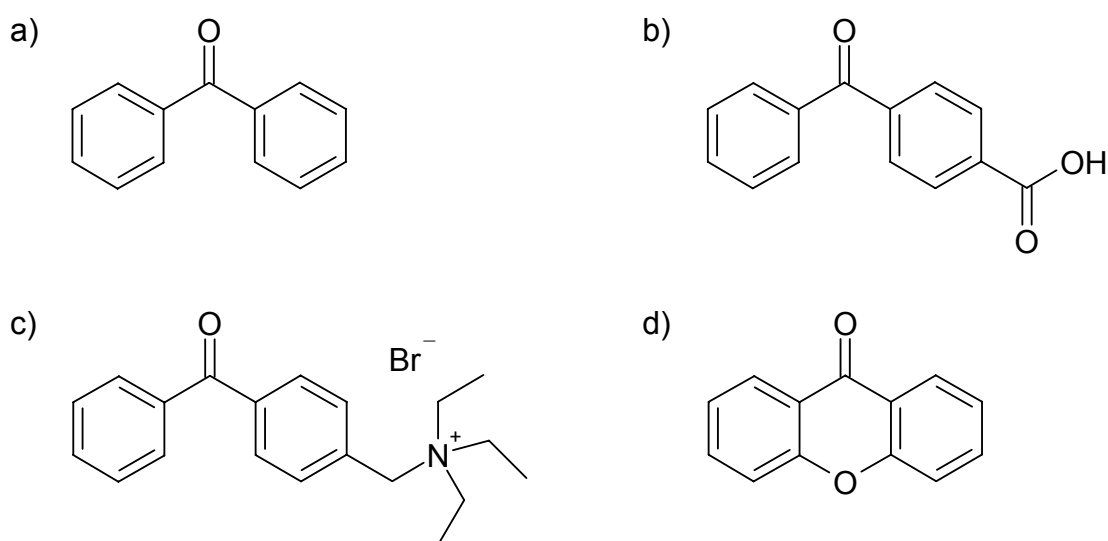


Abb. 2.5. Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Photoinitiatoren.

(a) Benzophenon (BP), (b) 4-Benzoylbenzoesäure (BPC), (c) N-(p-Benzoylbenzyl)-N,N,N-triethylammoniumbromid (BPN), (d) Xanthon.

Eine interessante Methode zur Synthese von Blockcopolymeren stellt die sequentielle photoinduzierte „lebende“ Pfropfcopolymerisation dar,^[55] die auf reversiblen Rekombinationen von Ketylradikalen mit Polymerkettenradikalen basiert. Yang et al.^[56] untersuchten erfolgreich die Möglichkeit, mit Benzophenon und weiteren Photoinitiatoren sequentiell Pfropfcopolymere an Polymeroberflächen zu synthetisieren. Dabei konnte mit Xanthon eine deutlich höhere Effizienz der Photoinitiierung erzielt werden. Peng et al.^[45] erreichten mit Xanthon zusätzlich eine verbesserte Kontrolle der Copolymerisation und erzeugten so Diblockstrukturen aus zwei unterschiedlichen Polymeren. Die Ursache für die gesteigerte Effektivität durch den Einsatz von Xanthon liegt in einer höheren Stabilität des Xanthon-Radikals begründet, die sich aus der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons (Mesomerie)

über das gesamte aromatische System ergibt. Die mesomeren Grenzstrukturen sind in Abb. 2.6 gezeigt.

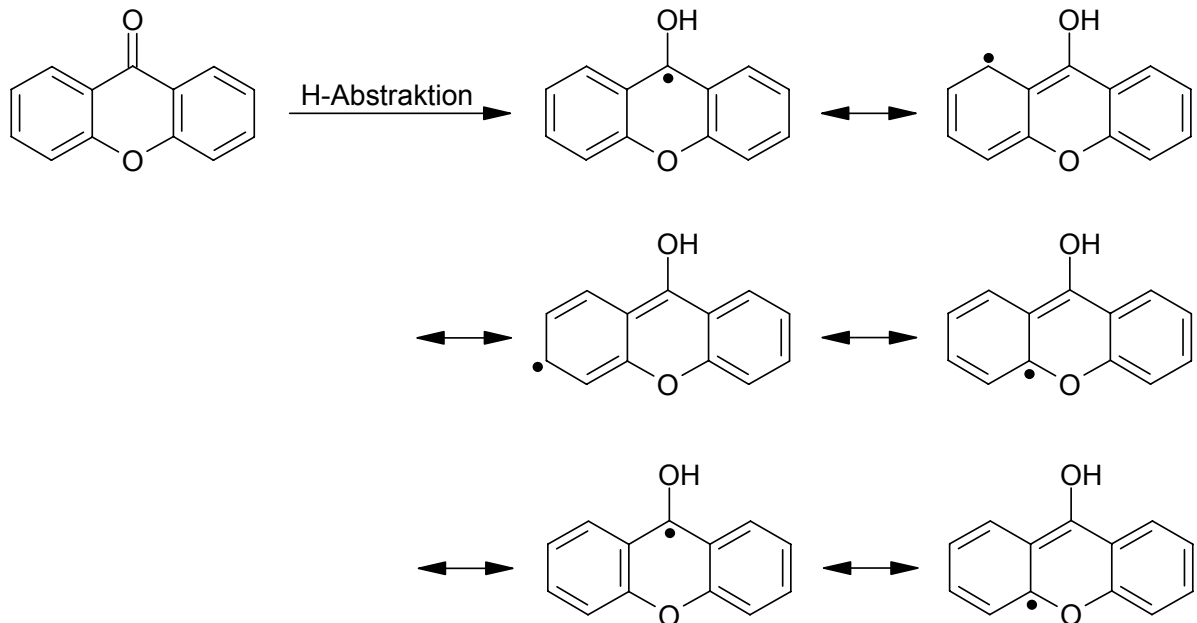


Abb. 2.6. Mesomere Grenzstrukturen des Xanthon-Radikals.

2.2 Primärfunktionalisierung von Polyethylterephthalat-Oberflächen

Kernspurmembranen aus Polyethylterephthalat (PET), dargestellt in Abb. 2.7, werden durch Beschuss dünner PET-Folien mit Edelgasionen und anschließender Ätzung hergestellt. Durch diesen zweistufigen Herstellungsprozess können die Porendichte und die Porengröße der Membran unabhängig voneinander eingestellt werden. Die so entstandenen Membranen zeichnen sich durch eine gleichmäßige Porenstruktur mit isozylindrischen Poren aus.^[23]

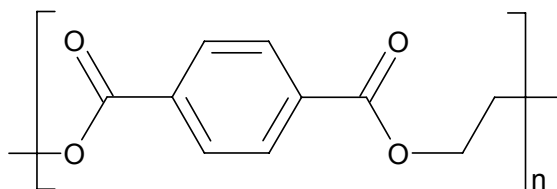


Abb. 2.7. Polyethylterephthalat.

2.2.1 Oxidative Hydrolyse

Polyethylenterephthalat besitzt am Anfang und Ende jeder Polymerkette eine Carboxyl- bzw. eine Hydroxylgruppe. Durch oxidative Hydrolyse können auf kontrollierte Weise zusätzlich Polymerketten gespalten und neue wie bereits vorhandene Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen oxidiert werden.^[26,57] Die Reaktivität der Membranoberfläche wird somit signifikant erhöht. Der Reaktionsmechanismus der Carboxylierung ist in Abb. 2.8 dargestellt.

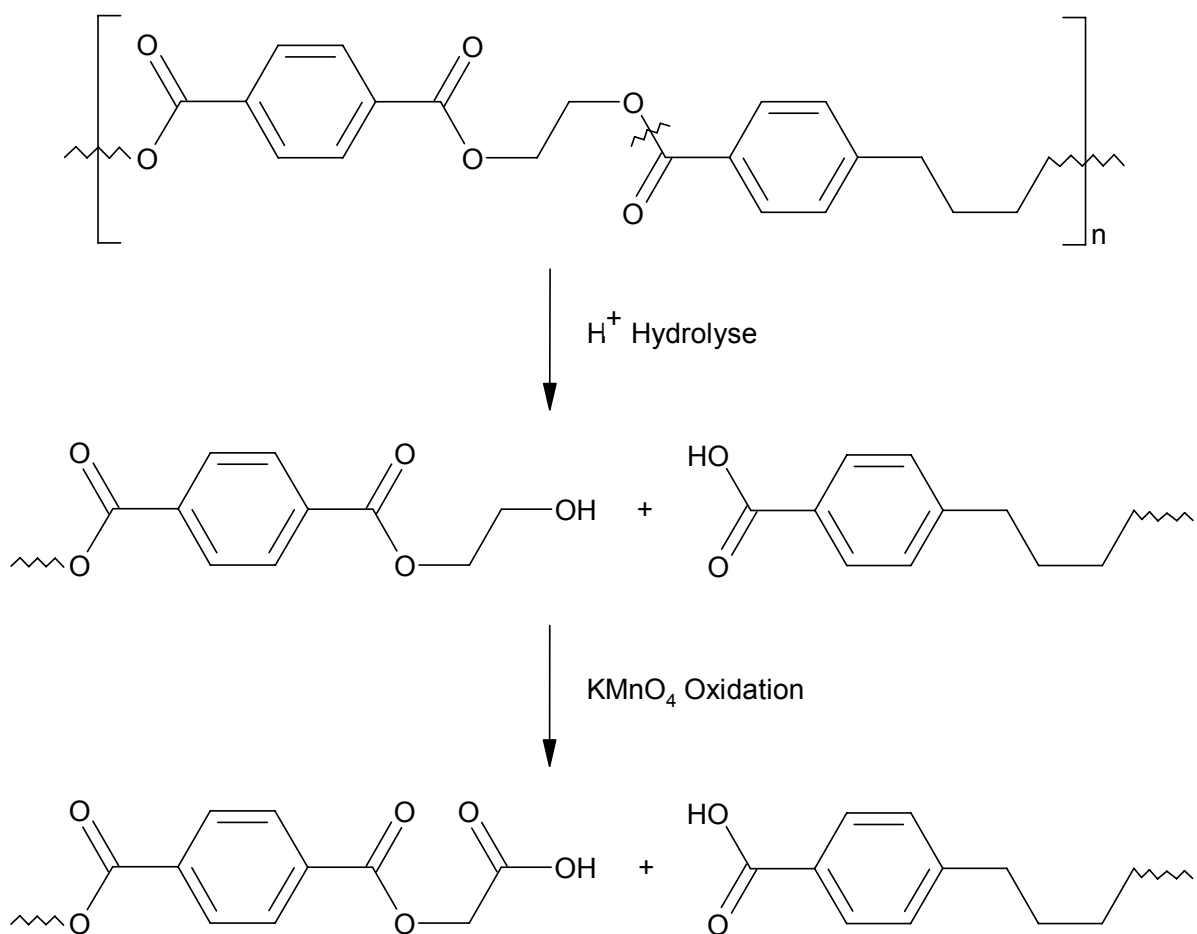


Abb. 2.8. Oxidative Hydrolyse von PET.^[57]

Die Carboxylierung findet bevorzugt an der äußeren und inneren Oberfläche der Membran statt, eine Zerstörung der Membranporenstruktur aufgrund von Reaktionen im Volumen des PET findet, ebenso wie eine Quellung durch Wassereinlagerung, nicht statt.^[58]

2.2.2 Aminierung

Eine Umwandlung der Carboxylgruppen kann durch Reaktion mit einem Amin erzielt werden.^[26,57] Dabei wird zunächst die Carboxylgruppe mit N,N'-Diisopropylcarbodiimid umgesetzt und ein Acylisoharnstoff entsteht. Da sich Acylisoharnstoffe leicht zu N-Acylharnstoffen umlagern und somit kein Acylierungsmittel mehr darstellen, müssen sie mit einem Hilfsnukleophil, in diesem Fall 1-Hydroxybenzotriazol, aktiviert werden. Der dabei entstehende Benzotriazylester, ein sog. Aktivester, kann dann mit dem Amin unter Ausbildung einer Amidbindung reagieren.^[59] Die Reaktionsschritte der Aktivierung und Aminierung zeigt Abb. 2.9.

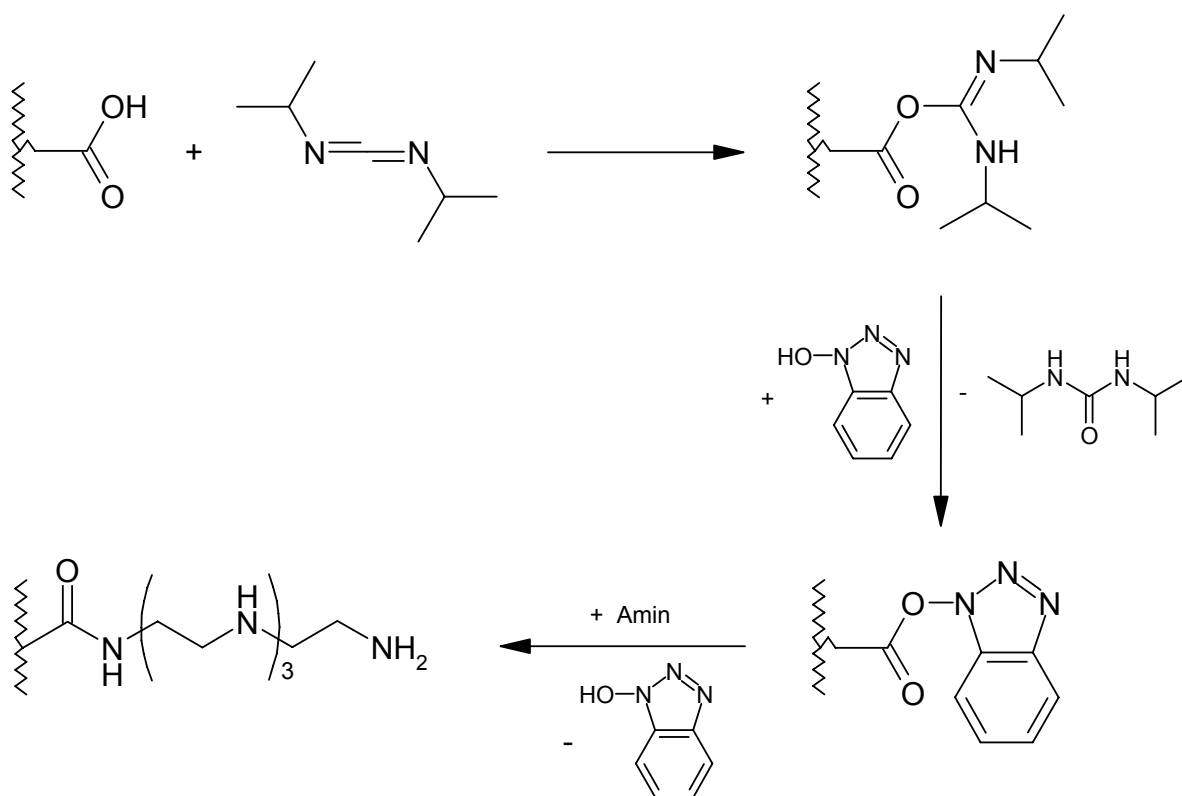


Abb. 2.9. Aktivierung der carboxylierten Oberfläche und anschließende Aminierung.^[59]

2.3 Charakterisierung

2.3.1 Reversible ionische Farbstoffbindung

2.3.1.1 Quantitative Carboxylgruppenbestimmung

Die Carboxylgruppenkonzentration an Oberflächen kann quantitativ mit dem kationischen Farbstoff Thionin bestimmt werden.^[22] Bei neutralem pH-Wert wird dieser durch Ionenaustausch an die Carboxylgruppe gebunden und im sauren Medium wieder in Lösung gebracht. Der Farbstoff kann dann fluoreszenzspektrometrisch quantifiziert werden. Den Mechanismus der Carboxylgruppenbestimmung mit Thionin zeigt Abb. 2.10.

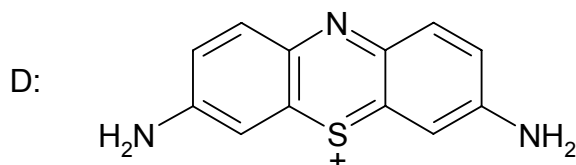
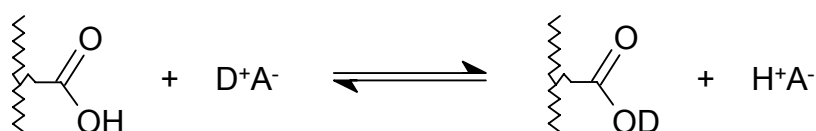


Abb. 2.10. Mechanismus der Kopplung von Thionin zum selektiven fluoreszenzspektroskopischen Carboxylgruppennachweis.^[22]

2.3.1.2 Quantitative Aminogruppenbestimmung

Das Prinzip der quantitativen Bestimmung von Amingruppen ist ähnlich dem der Carboxylgruppenbestimmung. Der anionische Farbstoff Orange II, dargestellt in Abb. 2.11, wird hier bei pH 3 an die Amingruppe gebunden und bei pH 12 wieder gelöst.^[54] Die quantitative Bestimmung von Orange II erfolgt mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie.

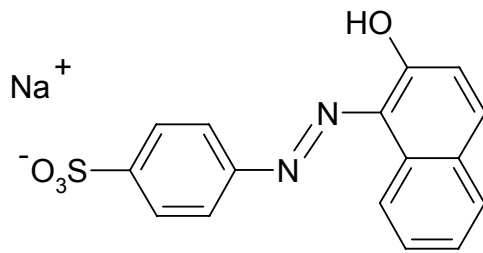


Abb. 2.11. Der anionische Farbstoff Orange II.

2.3.2 Kontaktwinkelmessmethoden

Eine einfache, aber sehr effektive Methode zur Charakterisierung von Polymeroberflächen ist die Messung von Kontaktwinkeln. Man erhält hierbei schnell und unkompliziert Aussagen über das Benetzungsverhalten eines Polymersubstrats sowie die freie Oberflächenenergie. Der Zusammenhang zwischen den freien Grenzflächenenergien fest/gasförmig, γ_{sg} , fest/flüssig, γ_{sl} , flüssig/gasförmig, γ_{lg} , und dem Kontaktwinkel θ ist durch die klassische Young-Gleichung, Gleichung 2.1, gegeben und wird durch die Skizze in Abb. 2.12 veranschaulicht.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta. \quad (2.1)$$

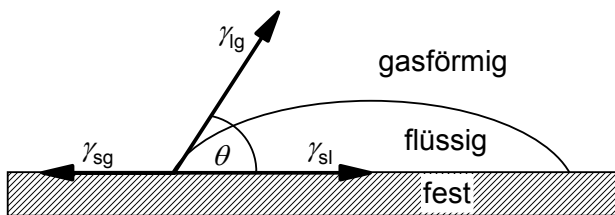


Abb. 2.12. Grenzflächenkräfte an der Berührungsstelle gasförmig/flüssig/fest zur Veranschaulichung der Benetzbarkeit von Festkörperoberflächen.

Der Kontaktwinkel θ , der sich auf einer idealen Festkörperoberfläche mit Flüssigkeiten ausbildet, entspricht dabei dem niedrigsten Energiezustand des Systems und stellt unter Annahme einer glatten, planaren, chemisch homogenen und nicht deformierbaren Oberflächenbeschaffenheit in atomarer Dimension eine Materialkonstante dar.^[60] Bei Kontaktwinkeln kleiner 90° spricht man von einer Benetzung der Oberfläche durch die Flüssigkeit, d.h. das Substrat ist im Falle von

Wasser als Messfluid hydrophil. Bei hydrophoben Substraten dagegen wird die Oberfläche nicht durch Wasser benetzt, die Kontaktwinkel sind typischerweise größer als 90° .

Die Bestimmung von Kontaktwinkeln kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Die einfachste und am häufigsten angewandte Methode ist die „Sessile Drop“-Methode (Methode des aufliegenden Tropfens), dabei wird ein Tropfen der Messflüssigkeit auf die Festkörperoberfläche aufgebracht. Bei der „Captive Bubble“-Methode (Methode der eingefangenen Blase) liegt das Substrat auf der Flüssigkeit und eine Gasblase wird von unten an die Oberfläche gebracht. Die letztere Methode eignet sich insbesondere für feucht zu haltende Materialien oder wenn die Flüssigkeit in das Substrat eindringt und eine Kontaktwinkelmessung nach der „Sessile Drop“-Methode somit nicht möglich ist. In beiden Fällen erfolgt nach dem Aufbringen des Tropfens bzw. der Blase eine Bestimmung des zwischen der durch den Dreiphasenpunkt (gasförmig/flüssig/fest) verlaufenden Tangente und der Basislinie gebildeten Winkels (vgl. Abb. 2.12).

2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Das Messprinzip eines Elektronenmikroskops ist ähnlich dem eines Lichtmikroskops. An Stelle der Lichtstrahlen werden hierbei jedoch beschleunigte Elektronen zur Bilddarstellung verwendet, die mit Hilfe von magnetischen Linsen (Kondensorlinsen) auf die zu analysierende Probe gelenkt werden. Der Vorteil des Elektronenmikroskops liegt in der Möglichkeit einer deutlich höheren Auflösung, die in konventionellen optischen Mikroskopen durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt ist.^[61] Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor eines Elektronenmikroskops liegt bei ca. 1000000:1, der eines Lichtmikroskops bei etwa 2000:1. Aufgrund der hohen Energie der beschleunigten Elektronen können Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft auftreten, daher müssen Messungen mit einem Elektronenmikroskop im Hochvakuum stattfinden.

Die ersten technisch realisierten Elektronenmikroskope waren reine Ruhbild- bzw. Transmissionselektronenmikroskope. Wie bei optischen Durchlichtmikroskopen war bei diesen Geräten eine Bilddarstellung nur mit sehr dünn geschnitten Proben möglich, da die Eindringtiefe der Elektronen nicht hoch ist. Des Weiteren konnte ein

guter Kontrast und eine ausreichende Helligkeit nur mit einem Elektronenstrahl sehr hoher Intensität realisiert werden. Dies hatte oftmals ein Aufheizen und daraus resultierend eine thermische Zerstörung der Probe zur Folge. Zur Vermeidung derartiger Probleme kann Elektronenmikroskopie alternativ mit einem weitestgehend in Analogie zum optischen Auflichtmikroskop stehenden Rasterelektronenmikroskop (REM) betrieben werden, bei dem die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe zur Erzeugung eines Bildes genutzt werden, d.h. es werden reflektierte Primärelektronen oder emittierte Sekundärelektronen bzw. Röntgen- oder Gammastrahlen detektiert. Dazu wird die Objektoberfläche mit dem fein gebündelten Primärelektronenstrahl zeilenweise abgerastert. Um eine elektrostatische Aufladung des Objekts und die daraus resultierende Defokussierung des Elektronenstrahls zu vermeiden, müssen nicht leitende Proben mit einem leitfähigen Material, z.B. Kohlenstoff oder Gold, dünn beschichtet werden („Sputtern“). Auf diese Weise können Informationen über die Morphologie von Proben, z.B. der äußeren Oberfläche oder der Bruchkante von Membranen, erhalten werden.

2.3.4 Permporometrie

Eine relative neue Methode der Bestimmung von Porengrößenverteilungen von Filtern und Membranen ist die Permporometrie. Das Prinzip der Permporometrie beruht darauf, dass die Poren einer Membran mit einer Flüssigkeit mit bekannter Grenzflächenenergie gefüllt werden, die anschließend durch ein inertes Gas verdrängt wird.^[62] Es ist dabei von entscheidender Bedeutung, dass die Grenzflächenenergie fest/flüssig kleiner ist als die Grenzflächenenergie fest/gasförmig, da so die Benetzung der Poren aufgrund der Abnahme der Grenzflächenenergie spontan erfolgt und dieser Vorgang ohne einen zusätzlichen Energieaufwand nicht reversibel ist. Dieser zusätzliche Energieaufwand wird bei der Entnetzung durch das inerte Gas (z.B. Stickstoff) in Form von Druck geleistet, so dass ein Gasfluss durch die Membran ermöglicht wird. Der Zusammenhang zwischen dem Porendurchmesser d_p und dem zur Entnetzung benötigten Druck ΔP wird durch die Laplace-Gleichung beschrieben:^[63,64]

$$\Delta P = \frac{4 \cdot \gamma_{lg} \cdot \cos \theta}{d_p}, \quad (2.2)$$

Dabei ist γ_{lg} die Grenzflächenenergie flüssig/gasförmig der Flüssigkeit (= Oberflächenspannung) und θ der Kontaktwinkel der Flüssigkeit (vgl. Kapitel 2.3.2). Besitzt die verwendete Flüssigkeit eine sehr geringe Oberflächenspannung, so vereinfacht sich Gleichung 2.2 zu:

$$\Delta P = \frac{4 \cdot \gamma_{lg}}{d_p}, \quad (2.3)$$

Nach dieser Gleichung findet zunächst die Entnetzung größerer Poren statt. Erst bei höheren Drücken wird die Flüssigkeit dann auch aus kleineren Poren verdrängt.

Die Berechnung der charakteristischen Daten der Porenstruktur erfolgt üblicherweise durch Auswertung zweier Messungen, bei denen der Gasvolumenstrom in Abhängigkeit vom Differenzgasdruck ermittelt wird. Zunächst wird die Probe im trockenen Zustand vermessen, anschließend erfolgt die Analyse der vollständig benetzten Membran. Bei diesen Messungen werden ausschließlich Poren detektiert, die sich über die gesamte Membrandicke erstrecken, da nur in diesen Poren ein Volumenstrom aufgrund der Verdrängung der Flüssigkeit durch das Gas entstehen kann. Dabei ist nicht das Volumen bzw. die Geometrie der gesamten Pore entscheidend, sondern deren engste Stelle.^[63] Dies ist insofern von Bedeutung, als dass die engste Stelle einer Pore letztlich auch für die Trennleistung von Bedeutung ist. Weitere Vorteile dieser Methode gegenüber anderen Messsystemen, z.B. Quecksilberporosimetrie, sind der geringere notwendige Druck (ca. eine Größenordnung kleiner, schonender für die Membran und ihre Porenstruktur), sowie die Möglichkeit der Bestimmung von Permeabilitäten mit Flüssigkeiten und Gasen. Nachteilig ist, dass mit der Permporometrie die Bestimmung von Porenvolumina nicht möglich ist.

2.3.5 Stofftransport durch Membranen

Der Transport von Materie durch eine Membran kann auf verschiedenen Arten erfolgen. Zur Evaluierung der Trennleistung einer Membran müssen daher neben der Struktur der Membran (porös, ohne Poren) sowohl die unterschiedlichen Eigenschaften der zu transportierenden Stoffe, als auch die verschiedenen Triebkräfte der Transportprozesse durch eine Membran berücksichtigt werden.

2.3.5.1 Konvektiver Fluss

Der Transport eines Lösungsmittels durch eine poröse Membran kann aufgrund eines Druckgradienten erfolgen. Der Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz ΔP (Transmembrandruck) und dem Volumenfluss durch die Membran J_V wird durch die Gleichung von Hagen-Poiseuille in einer speziellen Form für Membranen beschrieben:^[62]

$$J_V = \frac{V}{A_{\text{Membran}} \cdot \Delta t} = \frac{\varepsilon_M \cdot \Delta P \cdot r_p^2}{8 \cdot \eta \cdot L_M}, \quad (2.4)$$

dabei ist V das Volumen des Permeats, A_{Membran} die Membranfläche, Δt die Zeit, ε_M die Porosität, r_p der Porenradius, η die Viskosität und L_M die Dicke der Membran. Durch Umstellen von Gleichung 2.4 erhält man auf der einen Seite die Permeabilität als Verhältnis des Volumenflusses zum Transmembrandruck, auf der anderen Seite mit Ausnahme der Viskosität η die membranspezifischen Parameter:

$$\frac{J_V}{\Delta P} = \frac{\varepsilon_M \cdot r_p^2}{8 \cdot \eta \cdot L_M}. \quad (2.5)$$

Unter der idealen Annahme, dass alle Poren der Membran gleich groß sind und eine isozylindrische Geometrie besitzen, kann mit Hilfe der allgemeinen Form der Hagen-Poiseuille-Gleichung der Porendurchmesser der Membran bestimmt werden:

$$\frac{V_p}{\Delta t} = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r_p^4}{8 \cdot \eta \cdot L_M}, \quad (2.6)$$

dabei ist V_p das Volumen des Permeats bezogen auf eine einzelne zylindrische Membranpore (Berechnung der Anzahl an Poren pro Fläche siehe Kapitel 5.1).

Gleichung 2.6 zeigt bei konstantem Transmembrandruck eine Proportionalität des Volumenflusses zum Porenradius (in der vierten Potenz). Daraus ergibt sich, dass bei einer signifikanten Verkleinerung der Porengröße, z.B. durch die Konformationsänderung eines stimuli-responsiven Polymers, eine vollständige Blockierung des Flusses erzielt werden kann.

2.3.5.2 Diffusion

Allgemein versteht man unter Diffusion den Transport von Teilchen aufgrund der molekularen Teilchenbewegung („Brownsche Molekularbewegung“), der von einem Nicht-Gleichgewichtszustand zu einem Gleichgewichtszustand führt.^[42] Gewöhnliche oder Konzentrationsdiffusion bezeichnet den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden bis hin zu einer vollständigen Durchmischung. Bei näherer Untersuchung des Effekts der Diffusion zeigt sich eine ausgeprägte Proportionalität zwischen dem Diffusionsstrom J und der Konzentrationsabnahme dc auf einer Strecke dx , beschrieben durch das 1. Ficksche Gesetz:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.7)$$

Der Proportionalitätsfaktor D wird auch Diffusionskoeffizient genannt, er kann experimentell leicht mit Hilfe von Gleichung 2.8 bestimmt werden.^[42]

$$D = \frac{\Delta N \cdot x}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta c} \quad (2.8)$$

dabei ist ΔN die Stoffmengendifferenz zwischen zwei Messungen, x die Diffusionsstrecke (= Membrandicke), Δt die Zeitdifferenz zwischen zwei Messungen, A die durchströmte Fläche und Δc der Gradient der molaren Stoffmengenkonzentration.

Werden zwei Flüssigkeiten durch eine Membran getrennt, so findet ein Stofftransport durch Diffusion nicht nur innerhalb der einzelnen Lösungen, sondern auch durch die Membran statt. Dieser Stofftransport ist in hohem Maße von der Porengröße abhängig, d.h. in Abhängigkeit des Porendurchmessers können Teilchen die

Membran passieren oder werden daran gehindert. Die Membran stellt in diesem Fall eine Barriere mit Größenausschluss dar. Befindet sich in den Membranporen ein stimuli-responsives Polymer, so kann durch eine Konformationsänderung des Polymers die Teilchengrößenselektivität der Membran variiert werden.

2.3.5.3 Elektrisch induzierter Stofftransport

In einem Zweiphasensystem fest/flüssig können diverse elektrokinetische Vorgänge beobachtet werden. Sie beruhen auf einer Ladungstrennung an der Grenzfläche beider Phasen, wobei sich die Phase mit der kleineren Dielektrizitätskonstante negativ auflädt.^[42] Wird eine Spannung angelegt, so kann sich eine Phase gegenüber der anderen bewegen (Elektrophorese und Elektroosmose). Im umgekehrten Fall kann durch die Verschiebung beider Phasen gegeneinander eine messbare Spannung erzeugt werden (Strömungspotential, siehe Kapitel 2.3.6.1, und Sedimentationspotential).

Elektrophorese beschreibt den Transport gelöster geladener Teilchen durch eine Flüssigkeit in einem elektrischen Feld. Dieser Effekt kann zur Stofftrennung genutzt werden, dabei ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen entscheidend für die Trennschärfe. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Form und Größe der Teilchen, ihrer Ladung, dem pH-Wert, der Temperatur, der Viskosität und der Feldstärke des angelegten elektrischen Feldes.

Eng mit der Elektrophorese verwandt ist die Elektroosmose. Sie bezeichnet die Wanderung einer Flüssigkeit entlang einer Oberfläche unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Obwohl die Flüssigkeit im Volumen elektrisch neutral ist, kommt es an der Grenzfläche zur Ausbildung einer sog. elektrochemischen Doppelschicht (siehe Kapitel 2.3.6.1) und somit resultierend zur Strömung der Flüssigkeit. Da die elektrische Feldkraft nur auf sehr dünne Flüssigkeitsschichten wirkt, ist der Effekt der Elektroosmose ausschließlich in dünnen Kapillaren, z.B. Membranporen, zu beobachten.

Elektrische Ladungen können ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität einer porösen Membran haben. Durch ein an der Membranoberfläche

aufgebautes Donnanpotential kann es zu repulsiven Wechselwirkungen mit gleichartig geladenen Teilchen in Lösung kommen, so dass ein Stofftransport durch die Membran erschwert oder verhindert wird.

2.3.6 Elektrokinetische Charakterisierung

2.3.6.1 Elektrochemische Doppelschicht

Erzeugt man in Kapillaren oder Porensystemen die Strömung einer Elektrolytlösung durch eine Druckdifferenz, so wird ein elektrisches Potential, das sog. Strömungspotential, aufgebaut. Unter der Voraussetzung, dass die Elektrolytlösung im Gleichgewicht mit der Festkörperoberfläche steht, sind frei bewegliche Ladungsträger an der Phasengrenzfläche anders verteilt als im Innern einer jeden Phase.^[65,66] Der Ausdruck „elektrochemische Doppelschicht“ beschreibt genau diese Nicht-Gleichverteilung von Ionen an der Phasengrenze. Eine schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht zeigt Abb. 2.13.

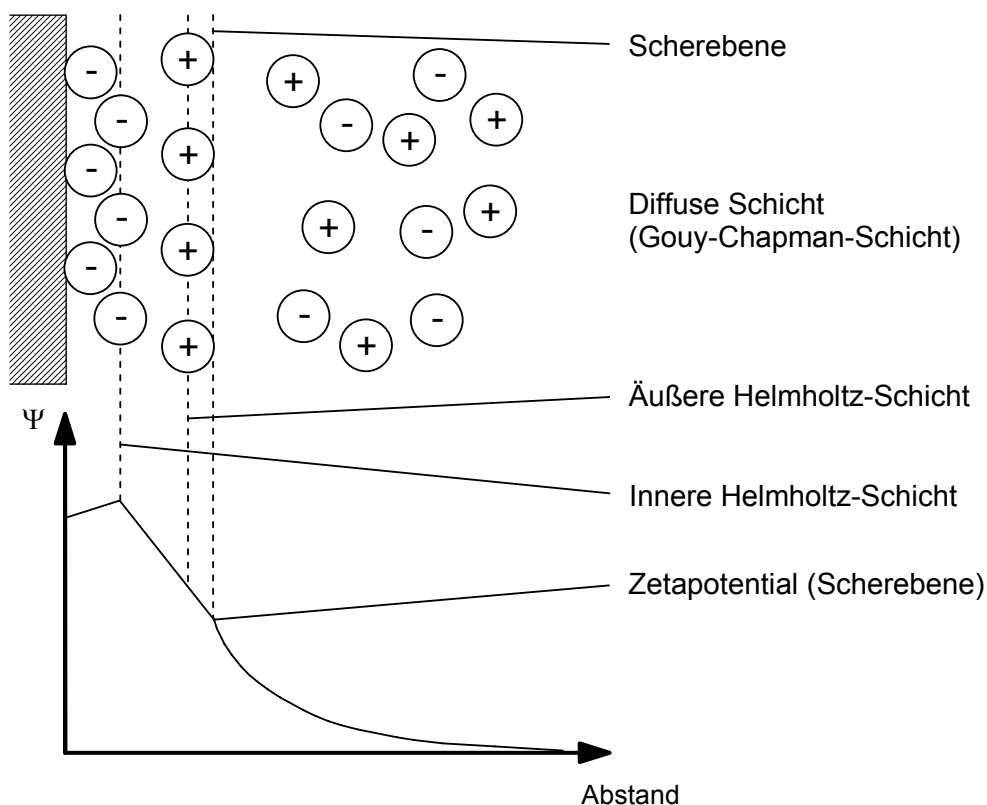


Abb. 2.13. Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht (nach ^[65]).

Nach Abb. 2.13 kann die elektrochemische Doppelschicht in eine starre Stern-Schicht, bestehend aus einer inneren und einer äußeren Helmholtz-Schicht, sowie eine diffuse Schicht (sog. Gouy-Chapman-Schicht) eingeteilt werden. In Abhängigkeit vom Abstand zur Festkörperoberfläche zeigt die Stern-Schicht einen linearen Potentialabfall, während das Potential für die diffuse Schicht exponentiell bis zum Nullwert abnimmt.

2.3.6.2 Zetapotential

Das Zetapotential ζ , auch elektrokinetisches Potential genannt, ist das Potential, das im diffusen Teil der elektrochemischen Doppelschicht an der Scherebene, d.h. an der Phasengrenzfläche fest/flüssig, anliegt (vgl. Abb. 2.13). Es ist das nach außen wirksame Potential und kann somit als Maß für den Ladungszustand einer Oberfläche angesehen werden. Unter Annahme einer laminaren Strömung durch eine Kapillare, z.B. durch die zylindrische Pore einer Membran, deren Durchmesser im Vergleich zur Dicke der elektrochemischen Doppelschicht groß ist, kann das Zetapotential aus dem Strömungspotential mit Hilfe der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung berechnet werden.^[67,68]

$$\zeta = \frac{\kappa_L \cdot \eta}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta P}, \quad (2.9)$$

dabei ist κ_L die Leitfähigkeit der Lösung, η die Viskosität der Lösung, ε_r die Dielektrizitätskonstante der Lösung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ΔE das Strömungspotential und ΔP die hydrodynamische Druckdifferenz. In Abhängigkeit von der Oberflächenladung des Materials ändert sich der Absolutwert des Zetapotentials mit dem pH-Wert, so dass bei einer Auftragung des Zetapotentials gegen den pH-Wert charakteristische Kurvenverläufe entstehen.^[65] Abb. 2.14 zeigt drei Beispiele.

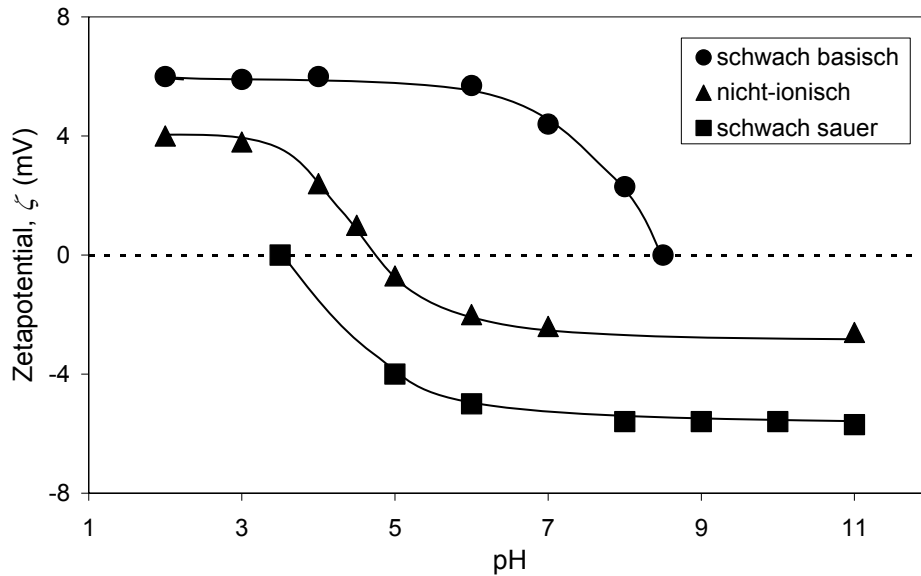


Abb. 2.14. Schematische Darstellung typischer Zetapotential-Profile als Funktion des pH-Werts (nach Möckel et al.^[65]).

Der pH-Wert, bei dem das Zetapotential einen Absolutwert von Null aufweist, wird isoelektrischer Punkt genannt. An diesem Punkt erscheint die Oberfläche der Kapillare oder Membran nach außen ungeladen.

Neutral geladene feste Oberflächen zeigen üblicherweise ein von Null abweichendes Zetapotential. Dies kann auf eine bevorzugte Adsorption von Ionen (insbesondere Hydroxidionen) aus der Lösung zurückgeführt werden.^[69-71] Wird dagegen ein ungeladenes hydrophiles Polymer, z.B. Polyethylenglykol (PEG) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP), auf einer geladenen Oberfläche immobilisiert, so liefert es keinen zusätzlichen Beitrag zur Oberflächenladung, sondern schirmt die Ladung unter der Polymerschicht hydrodynamisch ab.^[69,70]

2.3.6.3 Elektroviskoser Effekt

Die Werte, die in der Praxis für ϵ_r , η und κ in Gleichung 2.9 eingesetzt werden müssen, sind idealerweise effektive, lokale Werte in den Membranporen, die in der Praxis schwierig zu ermitteln sind. Es ist daher üblich, in guter Näherung die Werte der reinen Lösung zu verwenden. Dies ist für ϵ_r insofern akzeptabel, als dass dieser Wert in der Nähe von Oberflächen kaum von dem der reinen Lösung abweicht.^[72] Für

η und κ verhält es sich dagegen deutlich anders. Wenn eine Elektrolytlösung durch eine Kapillare mit geladener Oberfläche gedrückt wird, werden Ionen von ihrer bevorzugten Position in der elektrochemischen Doppelschicht verdrängt. Der hierzu notwendige Mehraufwand an Energie resultiert in einem Anstieg der scheinbaren Viskosität. Dieses Phänomen, elektroviskoser Effekt genannt, wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben und auch quantifiziert.^[72-76] Demnach kann das Verhältnis der scheinbaren Viskosität, μ_a , zur Viskosität der reinen Lösung, μ_0 , durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\mu_a}{\mu_0} = \left(1 - \frac{8 \cdot \beta \cdot (e \cdot \zeta / k \cdot T)^2 \cdot (1 - G) \cdot F}{(\kappa \cdot r)^2} \right)^{-1}, \quad (2.10)$$

dabei ist e die Elementarladung, ζ das Zetapotential der Kapillaroberfläche, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, κ die Debye-Konstante (= reziproke Debye-Länge) und r der Radius der Kapillare. G und F sind Funktionen, die von ζ und κr abhängig sind und grafisch nach Levine et al.^[73] bestimmt werden können. Für große Werte für κr sind $G \approx 0$ und $F \approx 1$. Der dimensionsloser Parameter β beschreibt die Eigenschaften des Elektrolyten und entspricht für wässrige, monovalente Salzlösungen bei 20 °C $\beta = 35,8 / \Lambda$, wobei Λ die molare Leitfähigkeit darstellt.

Die Debye-Länge κ^{-1} ist einer der entscheidenden Parameter dieser Gleichung. Sie stellt nach der Debye-Hückel-Theorie den Radius einer Ionenwolke aus Gegenionen um ein Ion dar,^[42] d.h. sie beschreibt die Reichweite der Ladung eines Ions und kann somit als Maß für die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht dienen. Bei im Vergleich zum Kapillarradius großer Debye-Länge (3-100 nm,^[77] entspricht einer sehr geringen Ionenstärke des Elektrolyten) wird die scheinbare Viskosität in den Kapillarporen signifikant größer als die Viskosität des reinen Elektrolyten. Bei einer ausreichend hohen Salzkonzentration (ca. 0,1 mol L⁻¹, Debye-Länge < 3 nm^[77,78]), wird der rechte Term von Gleichung 2.10 dagegen gleich Eins und die Viskosität in der Kapillare kann von der der Lösung nicht mehr unterschieden werden.

3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Porenoberflächen von Kapillarporenmembranen aus Polyethylenterephthalat (nominelle Porendurchmesser 400 und 1000 nm) mit stimuli-responsiven Polymersystemen so zu funktionalisieren, dass die Membranen in Kombination mit etablierten Charakterisierungsmethoden neue Beiträge zur Evaluierung von dünnen gepfropften Schichten leisten können. Dies soll durch die richtige und genaue Messung von Schichtdicken sowie von deren Änderung erreicht werden.

Zunächst erfolgen die Charakterisierung der Basismembranen und die Überprüfung der Eignung des gewählten Substrats. Im zweiten Schritt wird dann die Oberflächenchemie der Membranen modifiziert, um die Effektivität der anschließenden Photoinitiiierung mit drei verschiedenen geladenen Photoinitiatoren zu analysieren und die nachfolgende Pfropfcopolymerisation, an dieser Stelle mit Acrylsäure, zu evaluieren sowie die Pfropfdichte und die Schichtdicke zu kontrollieren. Dafür müssen einheitliche Reaktionsbedingungen geschaffen und etabliert werden, so dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet ist. Die derart synthetisierten Membranen werden dann durch den gravimetrischen Funktionalisierungsgrad, die Funktionalgruppenkonzentration (ermittelt durch reversible Farbstoffbindung) und die Wasserpermeabilitäten bei unterschiedlichem pH-Wert charakterisiert.

Eine genauere Analyse auftretender Effekte der Mikro- und Nanoskala, erzeugt durch Oberflächenladungen, erfolgt mit Hilfe PNIPAAm-funktionalisierter, d.h. temperatur-responsiver Membranen. Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse der Synthesekontrolle werden dabei bereits berücksichtigt. Die Charakterisierung dieser Membranen und somit auch die Analyse der o.a. Effekte wird durch die Ermittlung von Zetapotentialen, Permeabilitäten mit unterschiedlich geladenen Oberflächen und variierten Ionenstärken der Messlösung sowie durch Permeabilitäten mit diversen Salzkonzentrationen durchgeführt. Die praktischen Ergebnisse der elektrokinetischen Charakterisierung werden dann mit den theoretischen Resultaten eines Space-Charge-Modells verglichen und der Einfluss der Salzkonzentration auf die Dicke der gepfropften Schichten analysiert, um künftig quantitative Vorhersagen bei der Charakterisierung dünner gepfropfter Schichten treffen zu können.

Im letzten Schritt werden dann Membranen synthetisiert, die auf zwei unterschiedliche Stimuli (pH und Temperatur) reagieren und somit die Reaktionsbedingungen ermittelt, bei denen eine Membran als effektives Modell eines Nanoventils resultiert. Dies beinhaltet die Verwendung des Photoinitiators Xanthon, der eine „lebende“ radikalische Polymerisation initiiert und so für eine Verbesserung der effektiven Schaltbarkeit und eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Membran im Bezug auf das Modell des Nanoventils bewirken soll.

4 Experimentelles

4.1 Basismembranen und Primärfunktionalisierung

Als Ausgangsmaterial wurden handelsübliche Kernspurmembranen aus Polyethylenterephthalat der Firma Oxyphen AG, Lachen/Schweiz, mit nominellen Porendurchmessern von 400 und 1000 nm verwendet. Weitere Membranparameter laut Hersteller sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1. Eigenschaften der verwendeten Basismembranen (Herstellerangaben).

Membran	Nomineller Porendurchmesser	Nominelle Porendichte	Nominelle Porosität	Membrandicke
	d_p (nm)	ρ_p ($10^6/\text{cm}^2$)	ε_M (%)	L_M (μm)
PET 400	400	100	12,6	23
PET 1000	1020	k.A.	16,3	22

4.1.1 Oxidative Hydrolyse

Zur Erhöhung der Carboxylgruppendichte auf der Membranoberfläche wurden die Membranen zunächst in eine Lösung aus 10 g Kaliumpermanganat in 200 mL 0,75 N Schwefelsäure gegeben und 2,5 h bei Raumtemperatur mit einem Horizontalschüttler (Promax 2020, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach) bewegt. Die Membranen wurden anschließend zweimal mit Reinstwasser, viermal mit 6 N Salzsäure, viermal mit Reinstwasser und zweimal mit Ethanol gewaschen, und danach über Nacht im Trockenschrank (U40, Memmert GmbH & Co. KG, Schwabach) bei 45 °C getrocknet.^[79]

4.1.2 Aminierung

Die carboxylierten Membranen wurden zur Aktivierung der Carboxylgruppen in eine Lösung aus 1,26 g N-N'-Diisopropylcarbodiimid und 3,06 g 1-Hydroxybenzotriazol in 200 mL Dimethylformamid (DMF) gegeben und 30 min darin bewegt. Anschließend wurden sie mit DMF gewaschen und 3 h in einer 1%igen Tetraethylenpentamin/DMF- bzw. Diethylamin/DMF-Lösung bewegt. Die Membranen wurden je zweimal mit DMF und Ethanol gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 45 °C getrocknet.^[79]

4.2 Synthese des kationischen Benzophenonderivats

4.2.1 Synthese von 4-Brommethylbenzophenon

Die Synthese von 4-Brommethylbenzophenon erfolgte nach Itoh et al.^[80]. Dazu wurden 20 g (100 mmol) 4-Methylbenzophenon und 0,15 g (1 mmol) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) in 230 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 18 g (100 mmol) N-Bromsuccinimid (NBS) hinzugefügt. Diese Mischung wurde unter Rückfluss für 24 h erhitzt und dann zur Abtrennung von Succinimid gefiltert. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer (VV1, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach) evaporiert, dabei fiel ein gelber Feststoff aus. Dieser wurde aus einer 1:3 Mischung von n-Hexan und Toluol umkristallisiert (weiße Nadeln). Ausbeute: 11,71 g (43%).

4.2.2 Synthese von N-(p-Benzoylbenzyl)-N,N,N-triethylammoniumbromid

In Anlehnung an Hassoon et al.^[81] wurden 10 g (36 mmol) 4-Brommethylbenzophenon bei Raumtemperatur in einer 2:1 Mischung von Diethylether und Chloroform gelöst und 4,78 g (47 mmol) Triethylamin hinzu gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und aus einer 1:10 Mischung von Ethanol und Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausbeute: 3,32 g (24%).

4.3 UV-initiierte Oberflächenfunktionalisierung via „Grafting-from“

4.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Oberflächenfunktionalisierung

Die Membranen wurden für 60 min in eine Photoinitiatorlösung (50 mmol L^{-1} , Lösungsmittel: Ethanol/Reinstwasser-Gemisch 10:1, pH 7) getaucht. Nach dem Waschen mit reinem Ethanol/ H_2O wurden die Membranen zwischen zwei Filterpapieren in eine Petrischale mit der Monomerlösung gelegt und mit einer kleineren Petrischale als UV-Filter (nur Wellenlängen $\lambda > \sim 300 \text{ nm}$) und Luftabschluss sowie zur Vermeidung von Polymerisation in Lösung über der Membran bedeckt (vgl. Abb. 4.1). Die Proben wurden direkt im Anschluss belichtet (UVAPrint, Dr. Hönle AG, Gräfelfing), danach für 30 min mit Reinstwasser bei Raumtemperatur gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 45°C getrocknet.

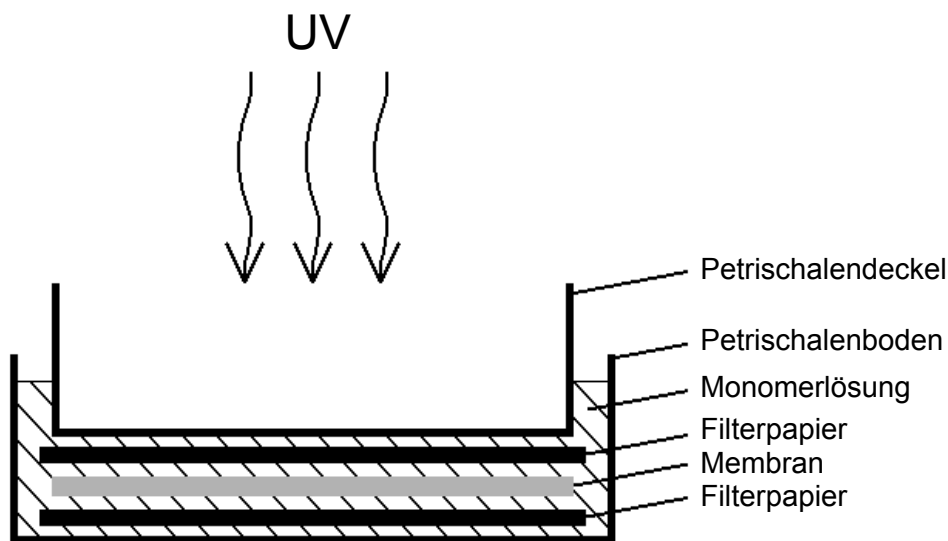


Abb. 4.1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der photoinitierten Oberflächenfunktionalisierung.

4.3.2 Oberflächenfunktionalisierung mit Acrylsäure

Zur Ermittlung geeigneter Synthesebedingungen wurden zunächst die Konzentration der Monomerlösung (5 oder 10 Gew.-%) und die Belichtungszeit (15 oder 30 min) für das System PET 400 (unmodifiziert) mit Benzophenon variiert. Die oberflächen-spezifische Initiierung der Funktionalisierung mit Acrylsäure wurde dann untersucht, indem unmodifizierte und primär funktionalisierte PET-Membranen jeweils mit drei verschiedenen geladenen Photoinitiatoren (BP, BPC und BPN, vgl. Abb. 2.5) unter identischen, zuvor ermittelten Synthesebedingungen kombiniert wurden. Die so funktionalisierten Membranen wurden nach ihrer Primärmodifizierung (**U**nmodifiziert, **C**arboxyliert, **A**miniert) und der Art des Photoinitiators (**BP**, **BPC**, **BPN**) bezeichnet.

4.3.3 Oberflächenfunktionalisierung mit N-Isopropylacrylamid

Die Durchführung dieser Membranfunktionalisierung erfolgte analog zu Kapitel 4.3.2, dabei wurden Membranen mit nominellen Porendurchmessern von 400 und 1000 nm der Systeme U-BP und A-BPC, sowie wässrige NIPAAm-Lösungen mit 2,5, 5 und 10 Gew.-% Monomerkonzentration verwendet. Die Photoinitiatorkonzentration (50 mmol L^{-1}) und die Belichtungszeit (15 min) waren bei allen Synthesen dieser Reihe konstant. Die Benennung dieser Membranen erfolgte nach ihrer nominellen Porengröße, ihrer Primärmodifizierung, der Art des Photoinitiators und der Monomerkonzentration.

4.3.4 Oberflächenfunktionalisierung mit Acrylsäure und N-Isopropylacrylamid

4.3.4.1 Statistische Pfropfcopolymerisation

Als Referenz für Blockcopolymerisationen (vgl. Kapitel 4.3.4.2) wurden PET 400-Membranen mit statistischen Copolymeren aus beiden Monomeren, AA und NIPAAm wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben funktionalisiert. Die Gesamtmonomerkonzentration wurde bei 5 Gew.-% konstant gehalten, die

Zusammensetzung des Monomergemisches dabei variiert (jeweils 25, 50 und 75 Gew.-%). Diese Membranen wurden nach dem Schema **A-N-XX-YY** benannt, dabei ist **XX** der prozentuale Anteil der Acrylsäure an der Gesamtmonomermasse, **YY** der Anteil des N-Isopropylacrylamids.

4.3.4.2 Sequentielle radikalische Blockcopolymerisation via „Grafting-from“ mit Benzophenon

Die „Grafting-from“-Blockcopolymerisation wurde zunächst wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben mit unmodifizierten PET-Membranen (nomineller Porendurchmesser 400 nm) und Benzophenon durchgeführt. Nach der ersten Belichtung wurden die Membranen dann in eine zweite Monomerlösung gegeben und erneut belichtet. Die Zusammensetzung der Blockcopolymerketten wurde durch verschiedene Belichtungszeiten sowie durch die Reihenfolge der Monomere variiert. Die Bezeichnung dieser Membranen erfolgte nach der Reihenfolge der Pfropfung (**PA-PN** bzw. **PN-PA**) und dem prozentualen Massenverhältnis der gepfropften Polymere (**XX-YY**, gravimetrisch nach der Funktionalisierung ermittelt).

4.3.4.3 Sequentielle radikalische Blockcopolymerisation via „Grafting-from“ mit Xanthon

Die Durchführung der radikalischen Blockcopolymerisation war analog der Funktionalisierung in 4.3.4.2, jedoch wurde hier aufgrund der erwarteten höheren Effektivität der „lebenden“ Polymerisation statt Benzophenon Xanthon als Photoinitiator verwendet (15 mmol L⁻¹ in Aceton).^[45,56] Diese Membran wurde mit dem Präfix **x** analog den Membranen in 4.3.4.2 benannt.

4.4 Charakterisierungen

4.4.1 Reversible ionische Farbstoffbindung

4.4.1.1 Quantitative Carboxylgruppenbestimmung

Die Membranen wurden über Nacht in einer Lösung aus Thioninacetat in einem 1:1 Gemisch Ethanol/Reinstwasser bewegt und danach dreimal 30 s mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurden die Membranen jeweils mit 10 mL eines 1:1 Gemischs Ethanol/Reinstwasser, das $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ Salzsäure enthielt, 1,5 h behandelt. Von der jeweiligen Lösung wurde mit einem Fluoreszenzspektrometer (Cary Eclipse, Varian GmbH, Darmstadt) die Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ (Anregung bei $\lambda_{\text{ex}} = 594 \text{ nm}$) registriert. Die Ergebnisse wurden auf die spezifische Oberfläche der Membran bezogen.^[79]

4.4.1.2 Quantitative Aminogruppenbestimmung

Zunächst wurde eine Lösung aus Orange II in Reinstwasser ($500 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) angesetzt und der pH-Wert mit Salzsäure auf 3 eingestellt. In diese Lösung wurden die Membranen gegeben und über Nacht darin bewegt. Die Membranen wurden dreimal mit H_2O (pH 3, HCl) gewaschen und anschließend jeweils mit 10 mL H_2O (pH 12, NaOH) 15 min behandelt. Von der jeweiligen Lösung wurde mit einem UV/Vis-Spektrometer (Cary 50, Varian GmbH, Darmstadt) die Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 479 \text{ nm}$ gemessen. Die Ergebnisse wurden auf die spezifische Oberfläche der Membran bezogen.^[79]

4.4.2 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkel wurden mit einem videogestützten Kontaktwinkelmessgerät mit Tropfenkonturanalyse (OCA 15+, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt) gemessen. Dieses bestand aus einer Videoeinheit, einem in x,y,z-Richtung verschiebbaren Probentisch, einer Lichtquelle, einem Dosiersystem sowie einem Computer zur Dosierungssteuerung, zur Bildanalyse und zur Datenverarbeitung.

Die Messungen wurden nach der Captive-Bubble-Methode mit Reinstwasser durchgeführt. Dazu wurden jeweils fünf Luftblasen mit einem Volumen von 5 μL an die zu vermessende Membranoberfläche gebracht und dann die Kontaktwinkel mit der klassischen Tangentenmethode am Computer bestimmt und die Werte gemittelt.

4.4.3 Charakterisierung der Photoinitiatoren

Von den drei Photoinitiatoren BP, BPC und BPN wurden quantitative UV/Vis-Spektren aufgenommen. Des Weiteren wurden die relativen Umsetzungsgeschwindigkeiten der photoinitierten Wasserstoffabstraktion von 2-Propanol ermittelt.^[82] Dazu wurde eine Lösung aus 0,2 mol L^{-1} Photoinitiator in 2-Propanol in einem geschlossenen Glasreaktionsgefäß (Volumen 10 mL, innerer Durchmesser 2,3 cm) für 15 min belichtet ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Proben der belichteten Lösungen wurden verdünnt und im UV/Vis-Spektrometer quantitativ untersucht. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden berechnet und die Werte für BPC und BPN auf den Wert für BP bezogen.

4.4.4 Permporometrie

Die Porengrößenverteilung der unmodifizierten Membranen wurde mit einem Permporometer (Capillary Flow Porometer, Porous Materials, Inc., Ithaca, New York/USA) mit der „Liquid Displacement“-Methode untersucht. Dazu wurde der Gasfluss als Funktion des Transmembrandrucks zunächst durch die trockene Membranprobe (Durchmesser 3,1 cm) gemessen. Anschließend wurde die Membran mit 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen (Oberflächenspannung 16 dyn cm^{-1}) benetzt und

erneut vermessen. Die Porengrößenverteilung wurde dann mit der Herstellersoftware berechnet. Von beiden Membrantypen (PET 400 und PET 1000) wurden jeweils sechs Proben analysiert.

4.4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Membranmorphologie und die tatsächlichen Porendurchmesser von PET-Membranen mit nominellen Porendurchmessern von 400 und 1000 nm wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (S420, Leica-Cambridge Instruments, Cambridge/Großbritannien) analysiert. Zur Probenvorbereitung wurden kleine Membranstücke mehrere Minuten in Wasser getaucht, anschließend in flüssigem Stickstoff eingefroren und gebrochen. Die Proben wurden in einem Probenhalter fixiert und mit Gold beschichtet (K550X, Emitech Ltd., Ashford/Großbritannien). Von der Oberfläche wurden dann rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

4.4.6 Funktionalisierungsgrad und trockene Schichtdicken

Zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades DG wurden die Membranen vor und nach der Funktionalisierung gewogen (ME215P, Sartorius AG, Göttingen). Der DG berechnet sich nach:

$$DG = \frac{m_{gr} - m_0}{m_0} \cdot \frac{m_{sp,A}}{A_{sp}}, \quad (4.1)$$

dabei ist m_0 die Masse der unbehandelten Membran, m_{gr} die Masse der Membran nach der Funktionalisierung, $m_{sp,A}$ die spezifische Masse pro äußerer Oberfläche und A_{sp} die spezifische Oberfläche pro Membranfläche. Die trockene Schichtdicke, l_{gr} , wurde dann unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des gepfropften Polymers über die spezifische Oberfläche der Membran sowie einer Polymerdichte von $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ berechnet.

4.4.7 Permeabilitätsmessungen, hydrodynamische Porendurchmesser und hydrodynamische Schichtdicken

Die volumetrischen Flüsse durch die Membranen wurden mit einer Ultrafiltrationsmesszelle (Amicon Modell 8003, Millipore GmbH, Schwalbach) mit einem Volumen von 3 mL und einer aktiven Membranfläche von $1,77 \text{ cm}^2$ bestimmt. Der Transmembrandruck wurde entweder durch die Höhe des angeschlossenen 250 mL-Reservoirs (hydrostatischer Druck) oder durch einen aufgebauten Stickstoffdruck eingestellt. Die Permeabilitäten wurden dann durch die Division des Flusses durch den Transmembrandruck berechnet.

Zeit- und Druckabhängigkeit der Permeabilitäten wurden mit modifizierten Membranen der Experimente zur Bestimmung geeigneter Synthesekonditionen (siehe Kapitel 5.3.1) mit Wasser (pH 7) untersucht. Alle anderen Permeabilitäten wurden mit Wasser unterschiedlichen pH-Wertes (Reinstwasser mit pH 5,6 sowie pH 2 und pH 7 mit HCl bzw. NaOH eingestellt) und mit Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration (10^{-4} und 10^{-3} M KCl sowie 0.1 M NaCl) bei unterschiedlichen Temperaturen (25 und 45 °C) und konstantem hydrostatischen Druck ($\Delta P = 0,075$ bar bei den PAA-funktionalisierten Membranen bzw. $\Delta P = 0,024$ bar bei allen anderen Membranen) gemessen.

Die hydrodynamischen Porendurchmesser der Membranen wurden aus den Permeabilitätsdaten mit der Gleichung von Hagen-Poiseuille, Gleichung 2.6, berechnet. Die Dicke der gepfropften Schicht auf den Porenwänden, l_h , konnte dann durch Differenzrechnung des Porenradius der unmodifizierten oder vorfunktionalisierten Membran und des Porenradius der funktionalisierten Membran ermittelt werden, eine gleichmäßige Funktionalisierung vorausgesetzt.

4.4.8 Zetapotential

Die Messung des Transmembranströmungspotentials erfolgte mit dem von Rodemann et al.^[83] beschriebenen experimentellen Aufbau, der schematisch in Abb. 4.2 skizziert ist.

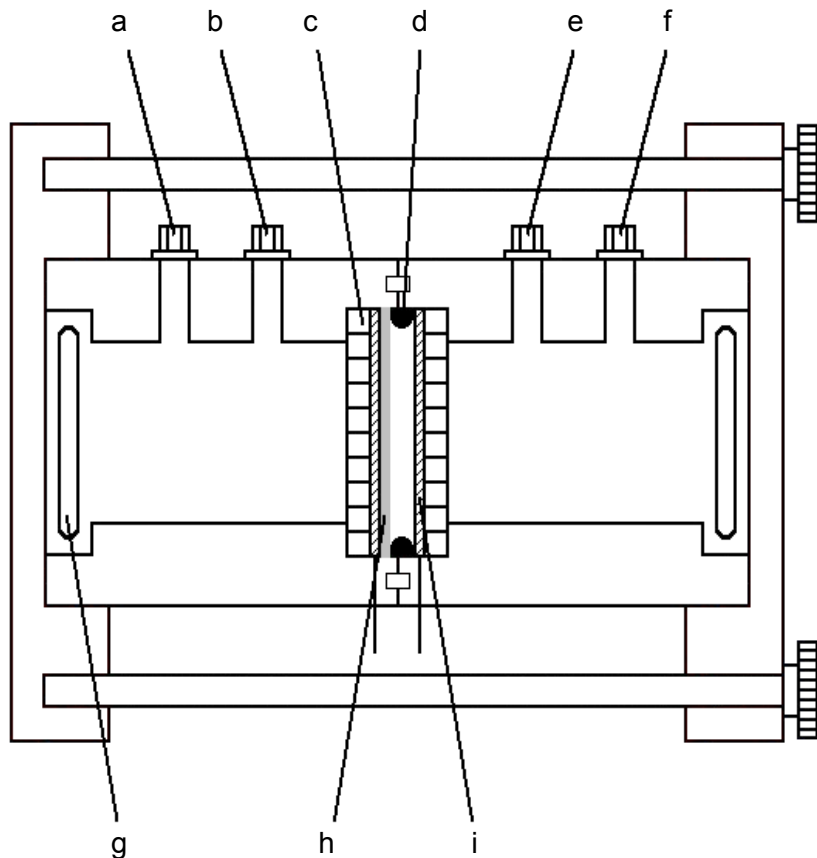


Abb. 4.2. Schematischer Aufbau der Strömungspotential-Durchströmmesszelle.

(a) Permeatablauf, (b) Permeatzulauf, (c) Plexiglasgitter, (d) Dichtungsring, (e) Zulauf, (f) Retentatablauf, (g) Magnetührstab, (h) Membran, (i) Ag/AgCl-Elektrode.

Die Versuche wurden mit einer 10^{-3} M KCl-Lösung bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 gestartet, die weiteren pH-Werte wurden durch Zugabe von HCl bzw. NaOH eingestellt. Von der zulaufenden Flüssigkeit sowie vom Permeat wurden die jeweiligen Leitfähigkeiten gemessen und diese gemittelt. Das Strömungspotential wurde bei verschiedenen transmembranen Druckdifferenzen gemessen und daraus das Zetapotential mit der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (Gleichung 2.9) berechnet.

4.4.9 Diffusionsmessungen

Die Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten durch die Membranen bei 25 und 45 °C in Reinstwasser und bei pH 2 erfolgte analog zu Fänger.^[84] Die jeweilige Membran wurde in einer Spannvorrichtung fixiert und auf beiden Seiten der Vorrichtung ein Reservoir befestigt. In die Reservoirs wurde zeitgleich eine wässrige Lösung eines mit Fluoresceinisothiocyanat markierten Dextrans (FITC-Dextran, $M_w = 4$ kDa) und Reinstwasser gegeben. Beide Flüssigkeiten waren gleichen Volumens, damit ein differenzdruckgetriebener Stoffdurchgang vermieden wurde, und wurden zur Vermeidung von Konzentrationsgradienten innerhalb der jeweiligen Halbzelle mit Hilfe zweier Magnetrührer (Mini MR standard IKAMAG, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen) mit einer Drehzahl von ca. 750 min^{-1} durchmischt. Die Messapparatur, schematisch dargestellt in Abb. 4.3, wurde während der gesamten Messung in einem Wasserbad temperiert. In konstanten Zeitabständen wurden 4 mL-Proben beider Halbzellen genommen, diese fluoreszenzspektrometrisch vermessen ($\lambda_{\text{ex}} = 492 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 518 \text{ nm}$) und anschließend wieder dem jeweiligen Reservoir zugeführt. Der Diffusionskoeffizient D wurde dann nach Gleichung 2.8 berechnet.

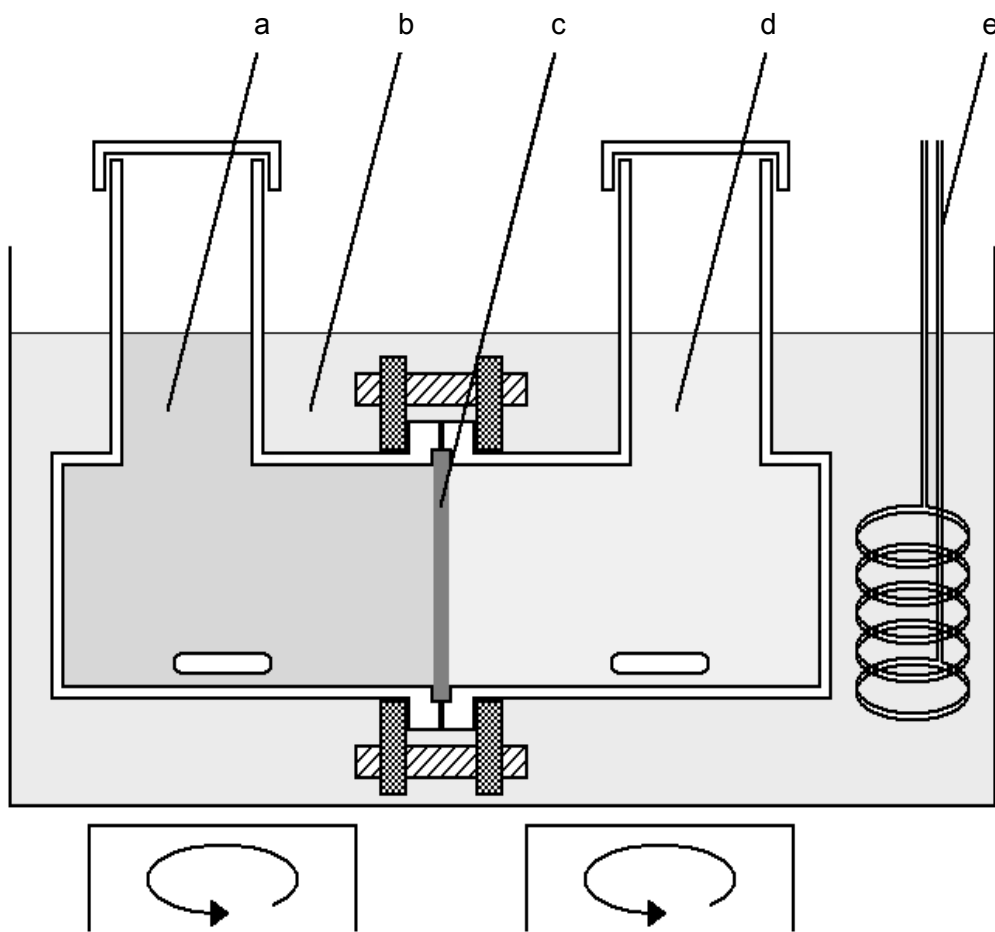


Abb. 4.3. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten durch Membranen.

(a) Fluoreszenzmarkierte Dextranlösung, (b) Wasserbad, (c) Membran, (d) Reinstwasser, (e) Glasschlange zur Temperierung.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Basismembranen

Von den äußeren Oberflächen unfunktionalisierter Membranen angefertigte REM-Aufnahmen sind in Abb. 5.1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die tatsächlichen Porendurchmesser beider Membranen von den nominellen Porengrößen, 400 und 1000 nm, abweichen.

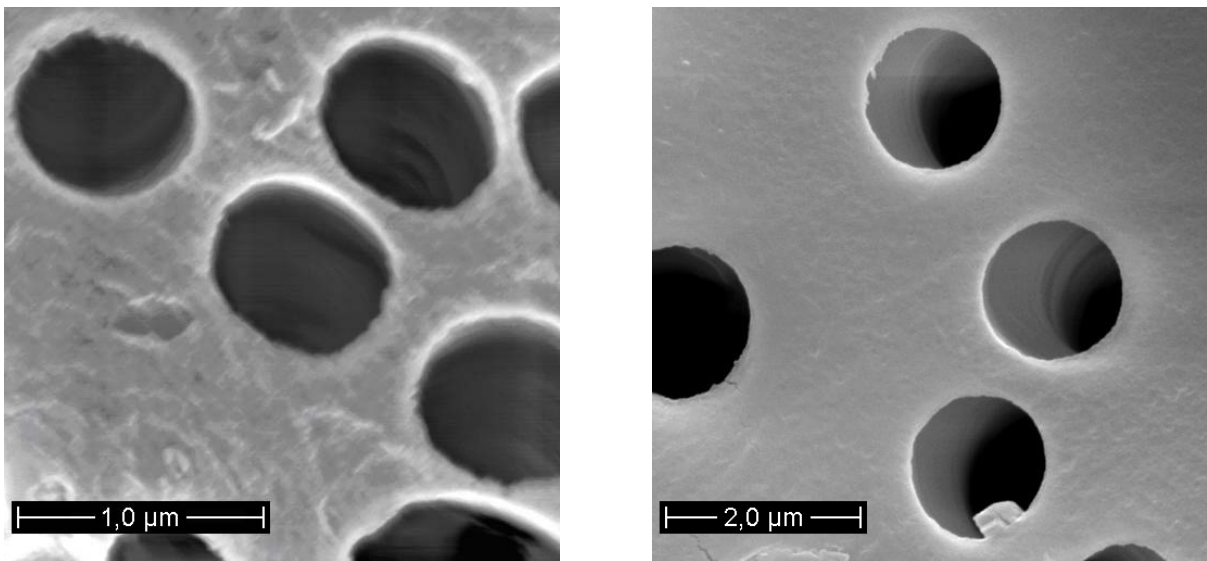


Abb. 5.1. Oberflächen-REM-Aufnahmen der unfunktionalisierten PET-Membranen, links PET 400 (80000-fache Vergrößerung), rechts PET 1000 (24000-fache Vergrößerung).

Zur Verifizierung dieser Abweichungen wurden beide Membranen mit Hilfe der Permporometrie auf ihre Porengrößenverteilung analysiert. Mit dieser Methode sollten Informationen über die effektive transmembrane Barriere der untersuchten Proben erhalten werden. Abb. 5.2 und Abb. 5.3 zeigen die Porengrößenverteilungen beider Membranen, Tab 5.1 enthält eine Übersicht über die durchgeführten Messungen.

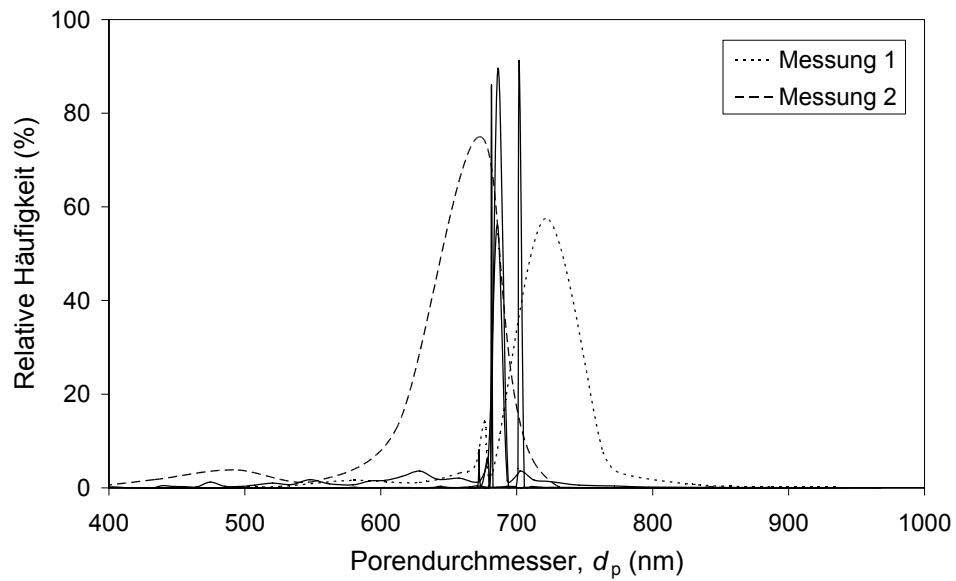


Abb. 5.2. Porengrößenverteilung der PET-Kapillarporenmembranen, nomineller Porendurchmesser 400 nm.

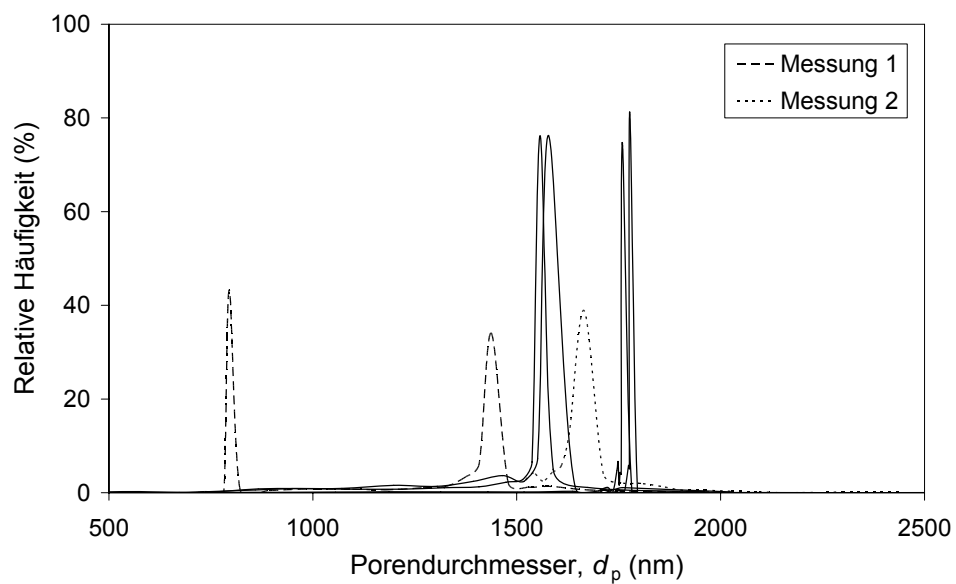


Abb. 5.3. Porengrößenverteilung der PET-Kapillarporenmembranen, nomineller Porendurchmesser 1000 nm.

Tab. 5.1. Porendurchmesser für PET 400 und PET 1000 aus den permoporometrischen Messungen. Die Werte entsprechen den Porendurchmessern mit maximaler Häufigkeit.

Messung	Porendurchmesser PET 400 $d_{p,400}$ (nm)	Porendurchmesser PET 1000 $d_{p,1000}$ (nm)
1	721	1437
2	674	1665
3	702	1557
4	686	1578
5	686	1759
6	681	1777
Mittelwert	692	1629
Standard- abweichung	17	130

Auch hier lagen die einzelnen Porendurchmesser für beide Membranen deutlich über den nominellen Werten, dabei ist die Abweichung der einzelnen Porengrößen vom Mittelwert bei PET 400 kleiner als bei PET 1000. Die Porengrößenverteilung war bei allen Analysen mit Ausnahme von vier Messungen (jeweils Messung 1 und 2 für PET 400 und PET 1000) sehr eng. Zusätzlich war bei Messung 1 der PET 1000-Membran ein Vorpeak bei ca. 800 nm vorhanden. Die Ursache für diese Auffälligkeiten ist in der Systematik der jeweiligen Messung zu suchen. Bei diesen Messungen wurde bei ansteigendem Druck kontinuierlich die Zunahme des Flusses bis hin zu einer signifikanten Abnahme registriert und erst bei diesem Punkt ein weiterer Messpunkt gesetzt. Die Folge davon war die Aufnahme nur weniger Messpunkte im Bereich der tatsächlichen Porengröße. Da keine regelmäßigen Druckintervalle festgelegt wurden, konnte die Dichte der Messpunkte nicht manuell beeinflusst werden. Bei den nachfolgenden Messungen wurde dies berücksichtigt, so dass eine scheinbar breite Porengrößenverteilung nicht mehr auftrat. Da die (Haupt-) Maxima bei den vier Ausnahmen dennoch im Bereich des jeweiligen Mittelwerts lagen, gingen sie somit in die statistische Betrachtung mit ein.

Die Berücksichtigung der hier auftretenden Abweichungen der Porendurchmesser vom Nominalwert ist von hoher Relevanz, da Folgeberechnungen, z.B. der spezifischen Membranoberfläche A_{spez} und des effektiven hydrodynamischen Porendurchmessers d_h , auf der Porengröße bzw. der Porendichte basieren. Die nachstehende Beispielrechnung für PET 400 zeigt die Verknüpfung von

Porendurchmesser, Porendichte und Porosität. Die Porendichte ρ_p versteht sich als Anzahl der Poren n_p pro äußerer Membranfläche A_{Membran} , die Anzahl der Poren ergibt sich aus dem Verhältnis der Fläche aller Poren, A_{Poren} , und der Fläche einer Pore, A_{Pore} , (bezogen jeweils auf die äußere Membranfläche, d.h. die nicht mit PET besetzte Fläche, unter der Voraussetzung isozylindrischer Poren über die gesamte Membrandicke):

$$\rho_p = \frac{n_p}{A_{\text{Membran}}} = \frac{A_{\text{Poren}}}{A_{\text{Pore}} \cdot A_{\text{Membran}}} . \quad (5.1)$$

Die Fläche einer Pore hängt ausschließlich vom Porendurchmesser d_p ab, die Fläche aller Poren kann über die Porosität ε_M ermittelt werden:

$$A_{\text{Poren}} = A_{\text{Membran}} \cdot \varepsilon_M , \quad (5.2)$$

$$A_{\text{Pore}} = \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} . \quad (5.3)$$

Es folgt für die Porendichte:

$$\Rightarrow \rho_p = \frac{\varepsilon_M \cdot 4}{\pi \cdot d_p^2} \quad (5.4)$$

Mit einem nominellen Porendurchmesser von $d_p = 400 \text{ nm}$ und einer nominellen Porosität von $\varepsilon_M = 12,6\%$ ergibt sich dann eine Porendichte von

$$\rho_p = \frac{12,6\% \cdot 4}{\pi \cdot (400 \text{ nm})^2} = 10^8 \text{ cm}^{-2} .$$

Diese Porendichte entspricht dem nominellen Wert (vgl. Tab. 4.1), stellt jedoch aufgrund der verwendeten kleineren Porendurchmesser im Vergleich zu den tatsächlich gemessenen nicht die tatsächliche Porendichte dar. Ebenso ist eine Abweichung der Porosität wahrscheinlich (orientierende Analysen von REM-Aufnahmen mit Bildauswertung ergaben höhere Werte als die vom Hersteller angegebenen). Die effektive Porendichte (und daraus die effektive Porosität) kann auf experimentellem Wege über die hydraulische Permeabilität mit der Gleichung von Hagen-Poiseuille (Gleichung 2.6) bestimmt werden. Dahinter steht die Überlegung, dass das Volumen V des Permeats durch eine Membranfläche A_{Membran}

mit einer Anzahl n_p Poren mit dem Porendurchmesser d_p geflossen ist. Durch Umstellen von Gleichung 2.6 und Einbezug der o.a. Überlegung erhält man:

$$n_p = \frac{128 \cdot V \cdot \eta \cdot L_M}{\pi \cdot \Delta t \cdot \Delta P \cdot d_p^4}. \quad (5.5)$$

Mit den experimentellen Daten für die unmodifizierte PET 400-Membran, $V = 39,48 \text{ mL}$, $\eta = 0,6 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (bei 45°C), $L_M = 23 \text{ }\mu\text{m}$, $\Delta t = 5 \text{ min}$, $\Delta P = 0,024 \text{ bar}$ und $d_p = 692 \text{ nm}$ ergibt sich:

$$n_p = \frac{128 \cdot 39,48 \text{ mL} \cdot 0,6 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 23 \text{ }\mu\text{m}}{\pi \cdot 5 \text{ min} \cdot 0,024 \text{ bar} \cdot (692 \text{ nm})^4} = 1,34 \cdot 10^8.$$

Die Versuchsbedingungen wurden dabei so gewählt, dass elektrokinetische Effekte vermieden wurden. Dazu wurde die Permeabilität mit einer $0,1 \text{ M NaCl}$ -Lösung gemessen (nähere Erläuterungen dazu in Kapitel 6.4.1.1). Mit einer durchflossenen Membranfläche von $A_{\text{Membran}} = 1,77 \text{ cm}^2$ folgt dann nach Gleichung 5.1 die Porendichte:

$$\rho_p = \frac{1,34 \cdot 10^8}{1,77 \text{ cm}^2} = 7,6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}.$$

Analog erfolgte die Berechnung der Porendichte für PET 1000 aus hydraulischen Permeabilitäten zu $8,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Für die jeweiligen Porositäten ergaben sich nach Gleichung (5.4) $\varepsilon_{M,400} = 28,6\%$ und $\varepsilon_{M,1000} = 17,7\%$.

5.2 Primärfunktionalisierung

Durch Primärfunktionalisierung der PET-Membranen können einerseits Funktionalgruppen an der Oberfläche in kontrollierter und reproduzierbarer Weise erzeugt werden, andererseits wird dabei die Porengeometrie nicht messbar verändert.^[26] Abb. 5.4 zeigt die Carboxyl- und Amingruppenkonzentrationen der unmodifizierten, carboxylierten und aminierten PET 400-Membranen.

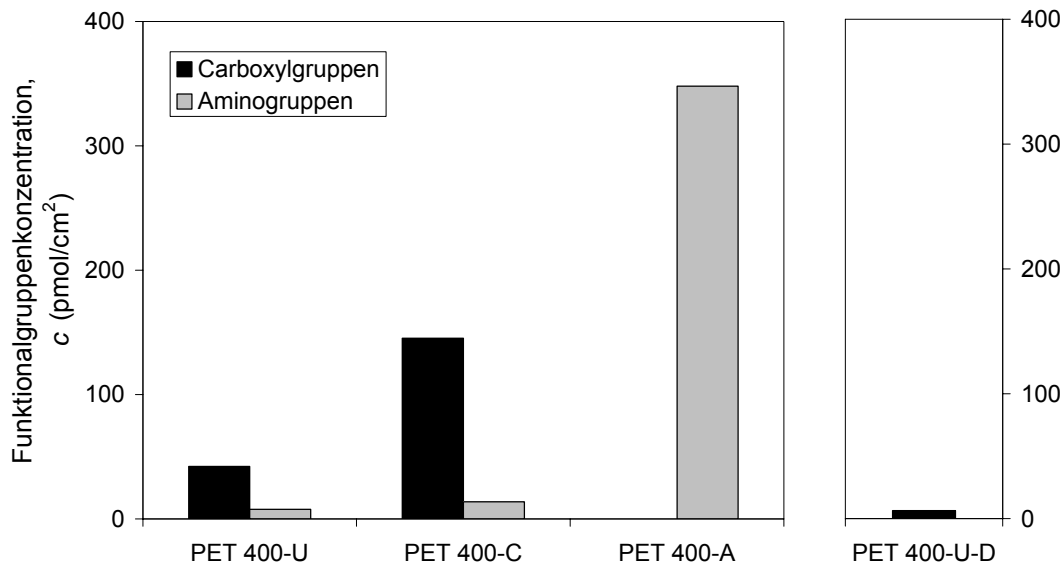


Abb. 5.4. Funktionalgruppenkonzentrationen der unmodifizierten und primärfunktionalisierten PET 400-Membranen bezogen auf die spezifische Oberfläche.

Die unmodifizierten Membranen enthielten bereits eine signifikante Konzentration an Carboxylgruppen. Durch oxidative Hydrolyse konnte diese Konzentration deutlich auf mehr als das Dreifache gesteigert werden. Die Aminogruppenkonzentration an der Oberfläche verblieb wie vor der Carboxylierung in der Größenordnung der kleinsten sicher nachweisbaren Konzentration von 4 pmol cm^{-2} .^[79] Nach der Aminierung mit Tetraethylenpentamin (TEPA) konnten keine Carboxylgruppen mehr nachgewiesen werden, die Aminogruppenkonzentration dagegen wurde auf mehr als das Doppelte der Carboxylgruppenkonzentration der carboxylierten Membran erhöht.

Durch die Umsetzung der Carboxylgruppen der unmodifizierten Membran mit Diethylamin wurde die COOH-Konzentration deutlich reduziert (Abb. 5.4 rechts), der Wert der 400-U-D-Membran liegt in der Größenordnung der kleinsten sicher nachweisbaren Konzentration.

5.3 Oberflächenfunktionalisierung mit Acrylsäure

5.3.1 Auswahl geeigneter Synthesekonditionen

Die Reaktionsbedingungen der Membranfunktionalisierung wurden so gewählt, dass die Porenstruktur und -geometrie nicht zerstört wird. [8,27,51,85,86] Durch gravimetrische Bestimmung des Funktionalisierungsgrades und durch reversible ionische Farbstoffbindung an Carboxylgruppen wurde die Effektivität der Funktionalisierung charakterisiert. Die Resultate dieser Charakterisierungen sind gemeinsam mit den Funktionalisierungsbedingungen in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Tab. 5.2. Funktionalisierungsgrade und Carboxylgruppenkonzentrationen pro spezifischer Oberfläche PAA-funktionalisierter Membranen für die Ermittlung idealer Synthesbedingungen.

Membran	Monomer- konzentration c_{AA} (g/L)	Belichtungszeit t (min)	Funktionalisierungs- grad DG ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Carboxylgruppen- konzentration c_{COOH} (pmol/ cm^2)
PET 400-U	-	-	0	42
g-PAA-1	50	15	1,8	250
g-PAA-2	100	15	2,1	307
g-PAA-3	100	30	3,0	382

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass mit steigender Monomerkonzentration und längerer Belichtungszeit sowohl der Funktionalisierungsgrad als auch die Carboxylgruppenkonzentration gesteigert wurden. Dabei bewirkte eine Verdopplung der Monomerkonzentration oder der Belichtungszeit eine Steigerung des Funktionalisierungseffekts um einen Faktor kleiner zwei.

5.3.1.1 Druck- und Zeitabhängigkeit der Permeabilität

Die Messung der Abhängigkeit der Permeabilität vom Druck und von der Zeit wurde mit den Membranen g-PAA-1 und g-PAA-3 durchgeführt, grafisch dargestellt in Abb. 5.5 und Abb. 5.6.

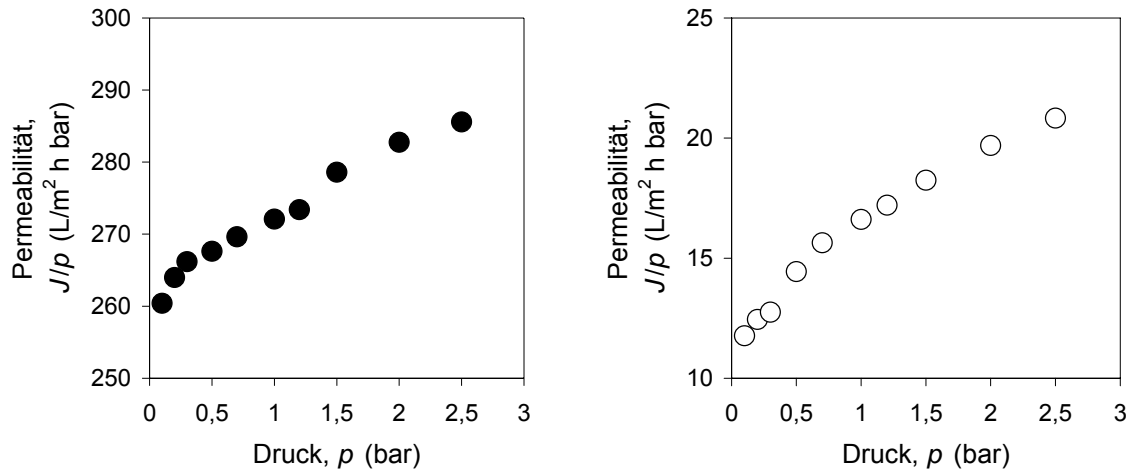


Abb. 5.5. Druckabhängigkeit der Permeabilität funktionalisierter PET 400-Membranen bei pH 7 (links g-PAA-1, rechts g-PAA-3).

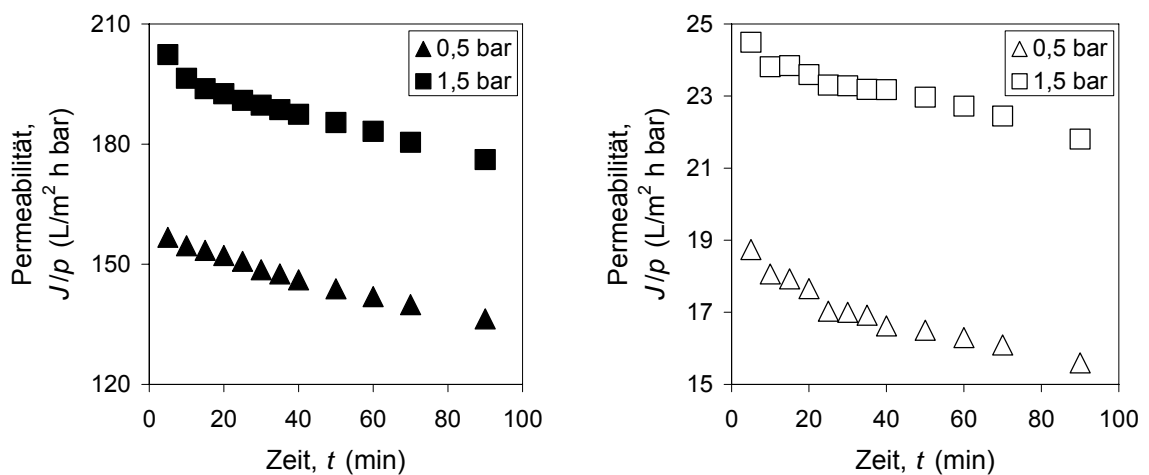


Abb. 5.6. Zeitabhängigkeit der Permeabilität funktionalisierter PET 400-Membranen bei pH 7 (links g-PAA-1, rechts g-PAA-3).

Die Permeabilitäten beider Membranen stiegen mit größer werdendem Transmembrandruck an, ohne dass ein Maximalwert in dem untersuchten Druckbereich bis 2,5 bar erreicht wurde oder extrapoliert werden konnte. Dabei war der Anstieg der Permeabilität zwischen 0,075 und 2,5 bar für die Membran mit dem größeren Funktionalisierungsgrad (g-PAA-3) mit ca. 75% deutlich größer als der der geringer funktionalisierten Membran (g-PAA-1, < 10%).

Mit zunehmender Zeit nahmen die Permeabilitäten für beide Membranen ab und konstante Werte wurden erst nach mehr als zwei Stunden erreicht. Dieses Verhalten war reversibel, d.h. im Rahmen des Messfehlers wurde bei Wiederholung der Messungen dasselbe Ergebnis erzielt.

Dagegen war die Zeitabhängigkeit für die Einzelmessungen der Permeabilitäten bei einem Druck von 0,075 bzw. 0,024 bar vernachlässigbar, wie die Werte der direkt aufeinander folgenden Messungen der einzelnen Membranen zeigten. Es war unabhängig von der Messflüssigkeit und der Porengröße keine einheitliche Ab- oder Zunahme des Permeatvolumens erkennbar. In Tab. 5.3 sind die seriell gemessenen Permeatvolumina unter verschiedenen Messbedingungen für einige ausgewählte Membranen dargestellt.

Tab. 5.3. Permeatvolumina, seriell gemessen unter unterschiedlichen Bedingungen, für ausgewählte PET-Membranen.

Membran	Messflüssigkeit	Temperatur T (°C)	Zeit t (min)	Permeatvolumen V (mL)			
				1	2	3	4
400-U	pH 2	45	5	39,0	39,8	39,2	39,3
400-U	1 mM KCl	25	5	25,8	26,8	26,7	26,4
400-U-BP-5 (PNIPAAm)	100 mM NaCl	25	5	14,5	14,5	14,3	14,6
400-U-D	pH 2	45	5	36,9	36,2	36,7	37,5
400-A	Reinstwasser	25	5	20,4	20,5	20,8	20,7
400-A-BPC (PAA)	pH 7	20	15	0,10	0,14	0,10	0,08
400-A-BPC-5 (PNIPAAm)	Reinstwasser	25	5	0,27	0,29	0,32	0,30
400-A-BPC-5 (PNIPAAm)	Reinstwasser	45	5	32,8	32,0	31,8	32,4
400-A-N-75-25	pH 2	25	5	24,8	24,9	24,8	-
1000-U	100 mM NaCl	45	3	82,9	82,9	82,1	81,8
1000-U-BP-5 (PNIPAAm)	Reinstwasser	25	4	9,4	9,4	9,1	9,2

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Beobachtungen wurden die nachfolgenden Permeabilitätsmessungen unter konstanten Bedingungen durchgeführt. Der Transmembrandruck wurde durch die Höhe des Wasserreservoirs (vgl. Kapitel 4.4.7) auf 0,075 bar eingestellt und eine kurze Messzeit von max. 15 min wurde gewählt.

5.3.1.2 Permeabilitätsmessungen

Zur Bestimmung des pK_A -Werts der Polyacrylsäure und somit zur Festlegung der pH-Werte, die zu einer eindeutigen und quantitativen Konformationsänderung der PAA-Ketten führen, wurde die pH-Abhängigkeit der Permeabilität der Membran g-PAA-2 gemessen, dargestellt in Abb. 5.7.

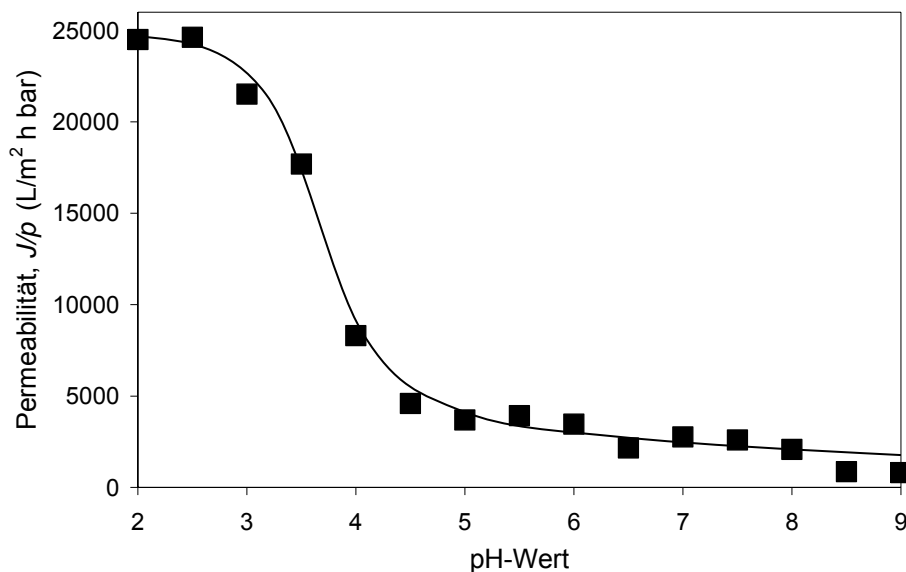


Abb. 5.7. pH-Abhängigkeit der Permeabilität für die Membran g-PAA-2.

Mit zunehmendem pH-Wert nahm die Permeabilität ab und zeigte einen deutlichen Sprung zwischen pH 3 und pH 4,5. Der Wendepunkt der Kurve, d.h. der pK_A -Wert der Polyacrylsäure konnte zu 3,8 bestimmt werden und steht im Einklang mit Kontturi et al.^[38]

Die Permeabilitätsmessungen der in Tab. 5.2 beschriebenen Membranen wurden daher mit wässrigen Lösungen mit pH 2 und pH 7 bei 20 °C durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 5.8.

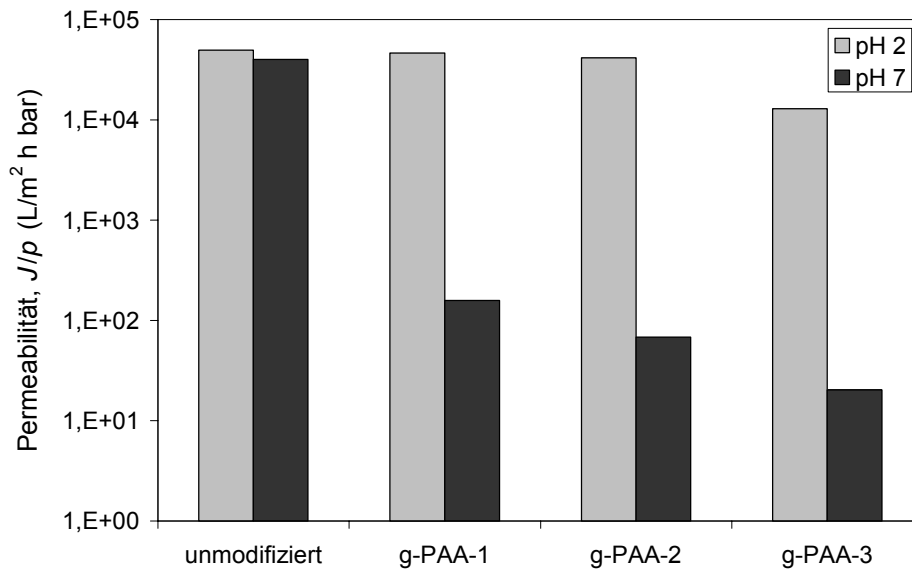


Abb. 5.8. Wasserpermeabilitäten bei pH 2 und pH 7 der unmodifizierten PET 400-Membran und der funktionalisierten g-PAA-Membranen.

Jede der drei funktionalisierten Membranen zeigte einen deutlichen Schalteffekt. Mit größer werdendem Funktionalisierungsgrad wurde dieser gesteigert, doch verursachte ein hoher DG auch eine Abnahme der Permeabilität bei pH 2 (g-PAA-3).

Auf diesen Daten basierend wurden die Reaktionsbedingungen, die einen moderaten Funktionalisierungseffekt zusammen mit einem großen Schalteffekt bewirkten, für die folgenden Membranfunktionalisierungen bestimmt. Die Monomerkonzentration wurde auf 10 Gew.-%, die UV-Belichtungszeit auf 15 min festgelegt.

5.3.2 Oberflächenspezifische Photoinitiiierung

Zur Untersuchung der oberflächenspezifischen Initiierung der Pfcopolymerisation wurden drei verschieden geladene Photoinitiatoren, neutrales Benzophenon, anionische 4-Benzoylbenzoesäure und kationisches N-(p-Benzoylbenzyl)-N,N,N-triethylammoniumbromid, mit den drei Basismembranen, unmodifiziert, carboxyliert und aminiert, systematisch kombiniert.

5.3.2.1 Charakterisierung der Photoinitiatoren

Die Eignung der Photoinitiatoren, d.h. die Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse, wurde zunächst durch Analyse ihrer Photoreaktivität überprüft. Dazu wurden die UV-Spektren der Initiatoren aufgenommen und anschließend die relativen Umsetzungsgeschwindigkeiten bei der photochemischen Reaktion mit 2-Propanol bestimmt.^[82] Abb. 5.9 zeigt die UV-Spektren der drei Photoinitiatoren, in Tab. 5.4 sind charakteristische Größen sowie die Anfangs- und relativen Umsatzgeschwindigkeiten dargestellt.

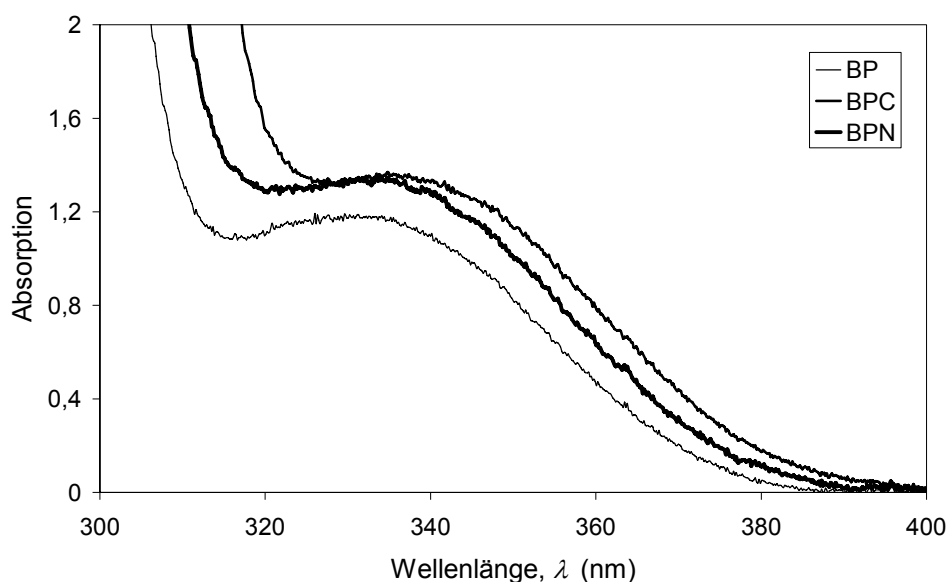


Abb. 5.9. UV-Spektren der drei Photoinitiatoren ($c \approx 0,007$ M in 2-Propanol).

Tab. 5.4. Charakteristische Größen, Anfangs- und relative Umsatzgeschwindigkeiten der drei Photoinitiatoren in 2-Propanol ($c = 0,02$ M, $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm).

Photoinitiator	λ_{max} (nm)	$\varepsilon_{\text{A,max}}$ (L/mol cm)	Anfangsumsatz- geschwindigkeit ($\mu\text{mol/L s}$)	Relative Umsatz- geschwindigkeit
BP	330	163	7,4	1,0
BPC	336	211	14,2	1,9
BPN	333	196	8,8	1,2

Die UV-Absorptionsspektren der drei Photoinitiatoren waren ähnlich, dabei war sowohl für BPC als auch für BPN eine hyper- und bathochrome Verschiebung relativ zum Spektrum von BP erkennbar. Die relativen Umsatzgeschwindigkeiten waren

ebenfalls größer für die substituierten Benzophenonderivate, lagen jedoch in derselben Größenordnung. Die drei Photoinitiatoren verhielten sich somit einander sehr ähnlich hinsichtlich ihrer Effektivität bei der Photoinitiation via Wasserstoffabstraktion. Es konnte daher von einer guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse ausgegangen werden, dennoch mögliche Abweichungen in Bezug auf die Effektivität der Photoinitiation sollten aufgrund der vorstehenden Beobachtungen in der Reihenfolge BPC > BPN > BP auftreten.

5.3.2.2 Funktionalisierungsgrad, trockene Schichtdicke und Carboxylgruppenkonzentration

Die Funktionalisierungsgrade der neun synthetisierten Membranen wurden gravimetrisch bestimmt. Unter Annahme einer isozylindrischen Porenstruktur und einer homogenen Polymerschicht mit einer Dichte von $\rho_{\text{PAA}} = 1,1 \text{ g cm}^{-3}$ auf der gesamten Membranoberfläche konnten dann die trockenen Schichtdicken berechnet werden. Des Weiteren wurden die Carboxylgruppenkonzentrationen pro spezifischer Oberfläche bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.5 zusammengefasst.

Tab. 5.5. Funktionalisierungsgrade, trockene Schichtdicken und Carboxylgruppenkonzentrationen pro spezifischer Oberfläche PAA-funktionalisierter PET 400-Membranen bei der systematischen Variation der Photoinitiationsbedingungen (Monomerkonzentration 10 Gew.-%, UV-Belichtungszeit 15 min).

Membran	Funktionalisierungsgrad DG ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Trockene Schichtdicke l_{gr} (nm)	Carboxylgruppenkonzentration c_{COOH} (pmol/cm^2)
U-BP	2,1	19	307
U-BPC	0,3	3	156
U-BPN	2,3	21	442
C-BP	0,1	1	82
C-BPC	0,3	3	156
C-BPN	0,2	2	153
A-BP	1,6	15	296
A-BPC	3,1	28	412
A-BPN	1,6	15	341

Die Funktionalisierungsgrade der unmodifizierten und aminierten Membranen lagen in derselben Größenordnung, in Kombination mit BPC zeigten sich jedoch signifikante Unterschiede. Der DG von U-BPC lag deutlich niedriger, der DG von A-BPC deutlich höher als der der anderen Membranen. Im Gegensatz zu diesen Resultaten stehen die Funktionalisierungsgrade der carboxylierten Membranen, hier sind alle drei Werte nahe Null. Dieselben Tendenzen zeigten sich bei den Carboxylgruppenkonzentrationen.

5.3.2.3 Permeabilität und effektive hydrodynamische Schichtdicke

Aus den Permeabilitäten bei pH 2 und pH 7 wurden mit der Gleichung von Hagen-Poiseuille (Gleichung 2.6) die Porendurchmesser berechnet, diese Daten sind dargestellt in Tab 5.6. Die daraus resultierenden effektiven hydrodynamischen Schichtdicken sind in Tab. 5.7 zusammengefasst.

Tab. 5.6. Permeabilitäten und hydrodynamische Porendurchmesser bei pH 2 und pH 7 von unmodifizierten und PAA-funktionalisierten PET 400-Membranen.

Membran	Permeabilität bei pH 2 J/p (L/m ² h bar)	Permeabilität bei pH 7 J/p (L/m ² h bar)	Porendurchmesser bei pH 2 $d_{p,pH2}$ (nm)	Porendurchmesser bei pH 7 $d_{p,pH7}$ (nm)
U	49730	40189	643	609
U-BP	42582	324	618	164
U-BPC	44091	170	624	148
U-BPN	42487	43	618	107
C	50558	41510	645	614
C-BP	46650	36513	632	592
C-BPC	46599	22252	632	380
C-BPN	44812	2679	626	305
A	49049	42413	640	618
A-BP	38283	23	602	93
A-BPC	32090	32	576	102
A-BPN	43007	31	619	101

Tab. 5.7. Effektive hydrodynamische Schichtdicken gepropfter PAA in Poren von PET 400-Membranen bei pH 2 und pH 7.

Membran	Effektive hydrodynamische Schichtdicke $l_{h,pH2}$ (nm)	Effektive hydrodynamische Schichtdicke $l_{h,pH7}$ (nm)
U-BP	12	222
U-BPC	10	230
U-BPN	12	251
C-BP	6	11
C-BPC	7	117
C-BPN	10	155
A-BP	19	262
A-BPC	32	258
A-BPN	11	258

Die Permeabilitäten der drei Basismembranen bei pH 2 waren ähnlich, dabei war der Wert für die carboxylierte Membran etwas größer und der Wert für die aminierte Membran etwas kleiner als die Permeabilität der unmodifizierten Membran. Bei pH 7 dagegen lagen die Werte ca. 20% unter den Permeabilitäten bei pH 2 und die aminierte Membran hatte wie die carboxylierte Membran eine größere Permeabilität als die unmodifizierte Membran.

Die Schalteffekte der funktionalisierten Membranen auf Basis der unmodifizierten und aminierte Membranen waren deutlich größer als die der funktionalisierten carboxylierten Membranen. Zusätzlich waren die Permeabilitäten der Membranen A-BP und A-BPC bei pH 2 deutlich geringer als die der anderen Membranen, d.h. für diese Membranen war ein Effekt auf den Porendurchmesser bereits im kollabierten Zustand des gepropften Polymers erkennbar. Die niedrigsten Werte wurden dabei für die Kombination der aminierte Membran mit BPC ermittelt. Die carboxylierten Membranen zeigten einen größeren Schalteffekt bei der Kombination mit den beiden ionischen Photoinitiatoren, der größte Effekt trat dabei bei der Kombination mit dem entgegengesetzt geladenen, kationischen BPN auf.

5.4 Oberflächenfunktionalisierung mit N-Isopropylacrylamid

5.4.1 Funktionalisierungsgrad und trockene Schichtdicke

Die Funktionalisierungsgrade der PNIPAAm-funktionalisierten PET 400- und PET 1000-Membranen wurden gravimetrisch bestimmt und daraus die trockene Schichtdicke unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des gepropften PNIPAAm auf der gesamten Membranoberfläche, einer isozylindrischen Porengeometrie und einer Polymerdichte von $\rho_{\text{PNIPAAm}} = 1,1 \text{ g cm}^{-3}$ berechnet. Diese Daten sind in Tab. 5.8 gezeigt.

Tab. 5.8. Funktionalisierungsgrade und trockene Schichtdicken PNIPAAm-funktionalisierter PET-Membranen.

Membran	Funktionalisierungs- grad DG ($\mu\text{g/cm}^2$)	Trockene Schichtdicke l_{gr} (nm)
400-U-BP-2,5	0,2	2
400-U-BP-5	0,4	4
400-U-BP-10	0,8	7
400-A-BPC-2,5	0,6	6
400-A-BPC-5	1,4	13
400-A-BPC-10	5,4	49
1000-U-BP-2,5	1,8	16
1000-U-BP-5	5,3	48
1000-A-BPC-2,5	2,3	21
1000-A-BPC-5	5,9	53

Der Funktionalisierungsgrad der 400-U-BP-Membranen wurde bei einer Verdopplung der Monomerkonzentration um den Faktor Zwei gesteigert. Durch die Verwendung entgegengesetzter Ladungen von Substratoberfläche und Photoinitiator (400-A-BPC) war die Effektivität deutlich höher. Bei beiden PET 1000-Membranen bewirkte eine Verdopplung der Monomerkonzentration eine Steigerung des DG um einen Faktor 2,5-3.

5.4.2 Zetapotential

Die Zetapotentiale der Basismembranen, der Diethylamin-modifizierten Membran (vgl. Kapitel 5.2) und der funktionalisierten Membranen wurden als Funktion des pH-Wertes zur Evaluierung der Oberflächenladungen bestimmt. Die Kurven ausgewählter PET 400- und PET 1000-Membranen sind in Abb. 5.10 und Abb. 5.11 dargestellt, die Zetapotentiale bei charakteristischen pH-Werten und die isoelektrischen Punkte der Membranen zeigt Tab. 5.9.

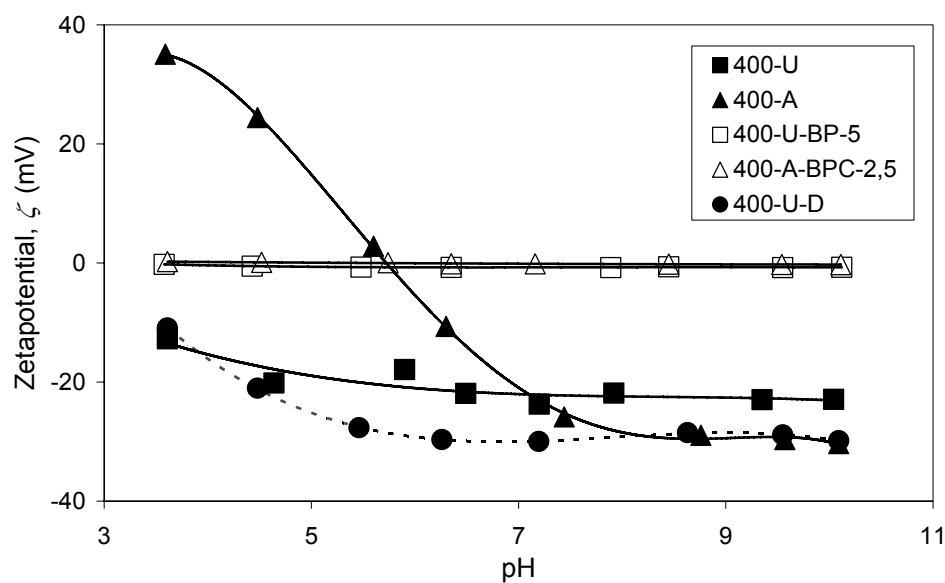


Abb. 5.10. Zetapotentiale in Abhängigkeit des pH-Werts von unmodifizierten und PNIPAAm-funktionalisierten PET 400-Membranen.

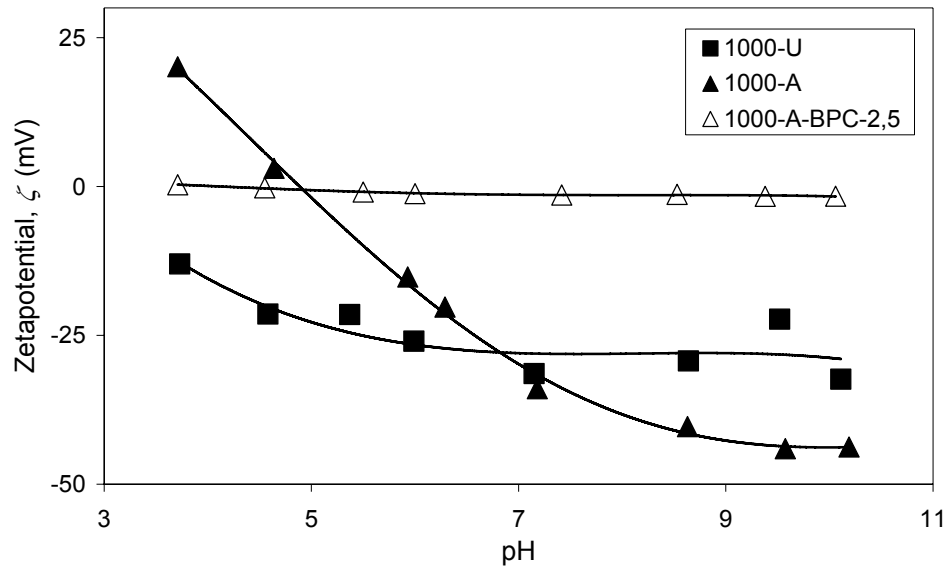


Abb. 5.11. Zetapotentiale in Abhängigkeit des pH-Werts von unmodifizierten und PNIPAAm-funktionalisierten PET 1000-Membranen.

Tab. 5.9. Zetapotentiale der PET-Membranen bei pH 3,6 und pH 5-6 sowie die zugehörigen isoelektrischen Punkte (z.T. durch Extrapolation bestimmt).

Membran	ζ bei pH 3,6	ζ bei pH 5-6	Isoelektrischer Punkt
	(mV)	(mV)	
400-U	-12,7	-17,9	1,8
400-A	35,1	2,8	5,7
400-U-BP-5	-0,2	-0,8	k.A.
400-A-BP-2,5	0,2	-0,1	k.A.
400-U-D	-10,9	-27,7	2,9
1000-U	-13,0	-21,5	2,4
1000-A	20,1	-15,2	4,9
1000-A-BPC-2,5	0,3	-0,9	k.A.

Die Oberflächenladung der unmodifizierten PET 400-Membran bei pH 3,6 war deutlich negativ, ein Schnittpunkt mit dem Nullwert (isoelektrischer Punkt) konnte aber bei einem geringeren pH-Wert (\approx pH 1,8) extrapoliert werden. Bei steigendem pH-Wert wurde das Zetapotential zunehmend negativer, um dann einen Plateauwert von -23 mV bei pH > 8 zu erreichen. Die aminierte PET 400-Membran hatte eine positive Ladung mit einem Zetapotential von 35 mV bei den geringsten pH-Werten. Das Zetapotential nahm mit zunehmendem pH-Wert ab, hier wurde ein Plateauwert von -30 mV bei pH 8-9 erreicht. Der isoelektrische Punkt dieser Membran lag bei

pH 5,7. Die Ergebnisse der PET 1000-Membranen waren denen der Membranen mit kleineren Porendurchmessern ähnlich. Abweichungen waren bei der aminierten PET 1000-Membran vorhanden (siehe Tab. 5.9), die Verläufe der Kurven beider aminierte Membranen waren einander jedoch sehr ähnlich. Die Kurve für die Diethylamin-modifizierte Membran war annähernd gleich der Kurve für die unmodifizierte Membran, die Absolutwerte bei $\text{pH} > 4$ waren jedoch deutlich negativer.

Die PNIPAAm-funktionalisierten PET 400-Membranen zeigten nur sehr kleine Absolutwerte des Zetapotentials über den gesamten untersuchten pH-Bereich. Bei pH-Werten über 6 hatten beide Membranen ein negatives Zetapotential. Ein klarer Unterschied war bei kleinen pH-Werten zu erkennen: die funktionalisierte Membran basierend auf unmodifiziertem PET hatte ein negatives Zetapotential, die auf aminierte PET basierende ein positives. Das Resultat der funktionalisierten aminierte PET 1000-Membran war mit dem der PET 400-Membran qualitativ identisch.

5.4.3 Permeabilität und effektive hydrodynamische Schichtdicke

Die Permeabilitäten der Basismembranen und der funktionalisierten Membranen wurden zunächst mit Reinstwasser bei 25 und bei 45 °C gemessen und daraus die effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser und Schichtdicken berechnet. Die Ergebnisse für ausgewählte Membranen sind in Tab. 5.10 dargestellt.

Tab. 5.10. Permeabilitäten und effektive hydrodynamische Porendurchmesser der PET 400-Membranen und ausgewählter PET 1000-Membranen, gemessen jeweils bei 25 und 45 °C mit Reinstwasser.

Membran	Permeabilität bei 25 °C J/p (L/m ² h bar)	Permeabilität bei 45 °C J/p (L/m ² h bar)	Porendurchmesser bei 25 °C $d_{p,25}$ (nm)	Porendurchmesser bei 45 °C $d_{p,45}$ (nm)
400-U	55567	81776	642	639
400-U-BP-2,5	60404	91704	655	658
400-U-BP-5	37904	96379	583	666
400-U-BP-10	15571	95626	467	665
400-A	57682	79640	648	635
400-A-BPC-2,5	19383	108034	493	685
400-A-BPC-5	817	91233	223	657
400-A-BPC-10	18	24207	87	471
1000-U	249527	373254	1598	1598
1000-U-BP-5	32191	303129	958	1517

Sämtliche funktionalisierte Membranen zeigten bei einer Temperaturänderung von 25 auf 45 °C und umgekehrt einen deutlichen Schalteffekt. Die Basismembranen hingegen hatten bei 45 °C denselben Porendurchmesser wie bei 25 °C, während der der gepfropften Membranen bei 25 °C eindeutig kleiner war. Es ist jedoch auffällig, dass die Porendurchmesser der funktionalisierten PET 400-Membranen bei 45 °C scheinbar größer waren als der der jeweiligen Basismembran. Bei 400-U-BP-2,5, einer Membran mit einem sehr geringen Funktionalisierungsgrad (vgl. Tab. 5.8), konnte dieser Effekt bereits bei 25 °C beobachtet werden, nur bei der Membran mit deutlich höherem DG, 400-A-BPC-10, war der Porendurchmesser bei 45 °C deutlich kleiner als der der Ausgangsmembran.

5.4.4 Einfluss der Oberflächenladung der Membran und der Ionenstärke der Lösung auf die Permeabilität

Aufgrund des Auftretens von Abweichungen vom erwarteten Verhalten bei den Permeabilitätsmessungen mit Reinstwasser, beschrieben in Kapitel 5.4.3, wurden die unmodifizierten PET 400-Membranen mit Diethylamin umgesetzt, um fixierte Oberflächenladungen zu eliminieren (vgl. Kapitel 5.2). Die Carboxylgruppenkonzentration an der Membranoberfläche vor und nach dieser „Capping“-Reaktion

wurde quantitativ erfasst und die Permeabilitäten durch die unmodifizierten und Diethylamin-modifizierten Membranen mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Salzkonzentration gemessen. Die Carboxylgruppenkonzentrationen und die sich aus den Permeabilitäten ergebenden hydrodynamischen Porendurchmesser sind in Tab. 5.11 zusammengefasst.

Tab. 5.11. Carboxylgruppenkonzentrationen und effektive hydrodynamische Porendurchmesser von unmodifizierten, aminierten und Diethylamin-modifizierten Membranen, gemessen bei 45 °C mit Reinstwasser und wässrigen Lösungen unterschiedlicher Salzkonzentration.

Membran	Carboxylgruppenkonzentration	Porendurchmesser Reinstwasser	Porendurchmesser pH 2, c = 0,01 M	Porendurchmesser NaCl, c = 0,1 M
	c_{COOH} (pmol/cm ²)	$d_{\text{p,Wasser}}$ (nm)	$d_{\text{p,pH2}}$ (nm)	$d_{\text{p,NaCl}}$ (nm)
400-U	42	639 ± 4	691 ± 4	692 ± 4
400-U-D	6	674 ± 4	679 ± 4	680 ± 5
400-A	0	635 ± 5	685 ± 4	688 ± 4
1000-U	47	1598 ± 32	k.A.	1629 ± 31

Die Carboxylgruppenkonzentration an der Oberfläche der PET 400-Membran wurde nach dem Umsatz mit Diethylamin auf ca. 14% des Ausgangswerts verringert. Wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben konnten nach der Aminierung keine Carboxylgruppen mehr nachgewiesen werden.

Die hydrodynamischen Porendurchmesser der hier analysierten Membranen, ermittelt aus den Permeabilitäten gemessen mit Reinstwasser, waren signifikant kleiner als diejenigen, die sich aus den Messungen mit pH 2- und 0,1 M NaCl-Lösungen ergaben. Dabei waren die Daten für pH 2 und 0,1 M NaCl im Rahmen des Messfehlers identisch. Die Diethylamin-modifizierte Membran hingegen wich von diesen Beobachtungen ab, hier war der Porendurchmesser aus Reinstwassermessungen annähernd gleich der Werte aus den Messungen mit Lösungen moderater Ionenstärke.

Aus den vorigen Ergebnissen folgernd wurden die Permeabilitäten der PNIPAAm-funktionalisierten Membranen erneut, aber mit einer 0,1 M NaCl-Lösung, bei 25 und 45 °C gemessen. Die Permeabilitäten und die hydrodynamischen Porendurchmesser sind in Tab. 5.12 zusammengefasst, die sich daraus ergebenden effektiven hydrodynamischen Schichtdicken sind in Tab. 5.13 dargestellt.

Tab. 5.12. Permeabilitäten und hydrodynamische Porendurchmesser bei 25 und 45 °C von unmodifizierten und PNIPAAm-funktionalisierten PET-Membranen, gemessen mit 0,1 M NaCl-Lösung.

Membran	Permeabilität bei 25 °C J/p (L/m ² h bar)	Permeabilität bei 45 °C J/p (L/m ² h bar)	Porendurchmesser bei 25 °C $d_{p,25}$ (nm)	Porendurchmesser bei 45 °C $d_{p,45}$ (nm)
400-U	74617	112239	691	692
400-U-BP-2,5	65866	107477	669	684
400-U-BP-5	40463	105300	593	681
400-U-BP-10	23566	102591	518	676
400-A	73190	109871	687	688
400-A-BPC-2,5	25975	108265	530	685
400-A-BPC-5	1509	93491	260	661
400-A-BPC-10	21	26258	89	481
1000-U	259052	402911	1613	1629
1000-U-BP-2,5	139750	382729	1382	1608
1000-U-BP-5	39435	312980	1007	1529
1000-A	245045	347576	1591	1570
1000-A-BPC-2,5	158207	354163	1426	1577
1000-A-BPC-5	26444	327798	912	1547

Tab. 5.13. Effektive hydrodynamische Schichtdicken von PNIPAAm-funktionalisierten PET-Membranen bei 25 und 45 °C, ermittelt mit 0,1 M NaCl-Lösung.

Membran	Effektive hydrodynamische Schichtdicke $l_{h,25}$ (nm)	Effektive hydrodynamische Schichtdicke $l_{h,45}$ (nm)
400-U-BP-2,5	11	4
400-U-BP-5	49	5
400-U-BP-10	86	8
400-A-BPC-2,5	78	1
400-A-BPC-5	213	14
400-A-BPC-10	299	103
1000-U-BP-2,5	115	10
1000-U-BP-5	303	50
1000-A-BPC-2,5	82	0
1000-A-BPC-5	339	11

Im Gegensatz zu den Resultaten der Messungen mit Reinstwasser wurden die Porendurchmesser hier mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad systematisch kleiner. Des Weiteren zeigte sich, dass die Effekte für die funktionalisierten Membranen basierend auf unmodifizierten und aminierten Membranen annähernd identisch waren (vgl. Kapitel 6.4.3). Analoge Ergebnisse wurden für die Membranen mit größerem Porendurchmesser erhalten.

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Salzkonzentration auf die Permeabilität und damit auf den hydrodynamischen Porendurchmesser wurde die Salzkonzentration bei den Permeabilitätsmessungen der PET 400-Membranen variiert. Als Salz wurde hier KCl gewählt, welches bereits in den Strömungspotentialmessungen verwendet wurde. Die Resultate sind in Tab. 5.14 zusammengefasst.

Tab. 5.14. Permeabilitäten ausgewählter PET 400-Membranen bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen, gemessen bei 25 °C.

Membran	Permeabilität mit Reinstwasser	Permeabilität mit 0,1 mM	Permeabilität mit 1 mM	Permeabilität mit 100 mM
	J/p (L/m ² h bar)	J/p (L/m ² h bar)	J/p (L/m ² h bar)	J/p (L/m ² h bar)
400-U	55567	77039	74276	74617
400-U-D	67821	82508	77662	70326
400-U-BP-5	37904	41091	41062	40463
400-A	57682	76080	81526	73190
400-A-BPC-5	817	1149	1343	1509

Die Abhängigkeit der Permeabilität bzw. der hydrodynamischen Porendurchmesser von der Salzkonzentration war unterschiedlich für die Basismembranen und für die PNIPAAm-funktionalisierte Membranen. Für die unmodifizierte und für die aminierte Membran war der scheinbare Porendurchmesser signifikant kleiner bei den Messungen mit Reinstwasser, die Werte bei Salzlösungen waren ähnlich groß im Rahmen der Messgenauigkeit. Für die Diethylamin-modifizierte Membran war die Streuung der Werte bei Salzlösungen breiter, doch der Porendurchmesser aus Reinstwassermessungen war deutlich größer als der der Basismembran 400-U und keine Abhängigkeit von der Salzkonzentration war erkennbar. Die PNIPAAm-funktionalisierte Membran mit geringem Funktionalisierungsgrad, 400-U-BP-5, zeigte nur einen minimalen Einfluss der Salzkonzentration auf den

Porendurchmesser. Hingegen konnte bei einer Membran mit höherem DG, 400-A-BPC-5, ein systematischer Anstieg des Porendurchmessers bei steigender Salzkonzentration beobachtet werden.

5.5 Oberflächenfunktionalisierung mit Acrylsäure und N-Isopropylacrylamid

5.5.1 Statistische Pfcopolymerisation

Als Referenz für die nachfolgende sequentielle radikalische Blockcopolymerisation wurden „Grafting-from“-Funktionalisierungen mit einem Monomergemisch aus Acrylsäure und N-Isopropylacrylamid durchgeführt und statistische Pfcopolymere auf der Membranoberfläche fixiert. Diese Membranen sollten ebenfalls der qualitativen Untersuchung der Abhängigkeit des Schalteffekts von der Kettenlänge dienen. In Tab. 5.15 sind die DGs und die daraus berechneten trockenen Schichtdicken dargestellt, Abb. 5.12 zeigt die effektiven hydrodynamischen Schichtdicken der hier funktionalisierten PET 400-Membranen unterschiedlicher Zusammensetzung und die zugehörigen Funktionalisierungsgrade.

Tab. 5.15. Statistische und blockcopolymer-funktionalisierte PET 400-Membranen, die zugehörigen Funktionalisierungsgrade und die daraus berechneten trockenen Schichtdicken.

Membran	Verhältnis PAA : PNIPAAm	Funktionalisierungs- grad DG ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Trockene Schichtdicke l_{gr} (nm)
A-N-75-25	-	1,4	12
A-N-50-50	-	1,9	17
A-N-25-75	-	1,8	16
PA-PN-92-8	92 : 8	0,8	7
PA-PN-17-83	17 : 83	4,4	40
PA-PN-5-95a	5 : 95	3,6	33
PA-PN-5-95b	5 : 95	5,2	47
x-PA-PN-7-93	7 : 93	4,9	45
PN-PA-53-47	53 : 47	3,2	29
PN-PA-88-12	88 : 12	2,2	20
PN-PA-97-3	97 : 3	1,8	16

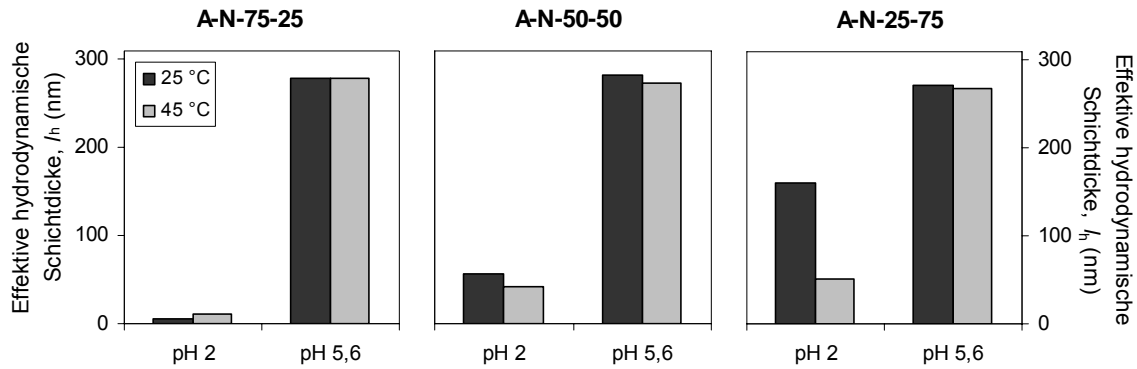


Abb. 5.12. Effektive hydrodynamische Schichtdicken der mit statistischen Pfropfcopolymeren funktionalisierten Membranen.

Ein reversibles Quellen der gefropften Polymerschicht war für alle drei Membranen mit zunehmendem pH-Wert erkennbar, dieser Effekt nahm dabei mit sinkendem PAA-Gehalt ab. Ein deutliches temperatur-responsives Quellen war dagegen nur bei größeren PNIPAAm-Gehalten (50% oder mehr) und bei niedrigem pH-Wert erkennbar. Bei kleinem PNIPAAm-Gehalt und niedrigem pH-Wert wurde die Schichtdicke mit steigender Temperatur entgegen dem aufgrund der LCST des PNIPAAm erwarteten Verhalten sogar größer.

5.5.2 Sequentielle radikalische Blockcopolymerisation via „Grafting-from“ mit Benzophenon

Die durch sequentielle radikalische Blockcopolymerisation synthetisierten Membranen, ihre Funktionalisierungsgrade und die daraus ermittelten trockenen Schichtdicken sind ebenfalls in Tab. 5.15 zusammengefasst. Die effektiven hydrodynamischen Schichtdicken bei pH 2 und 5,6 sowie bei 25 und 45 °C der mit Benzophenon hergestellten Membranen zeigt Abb. 5.13.

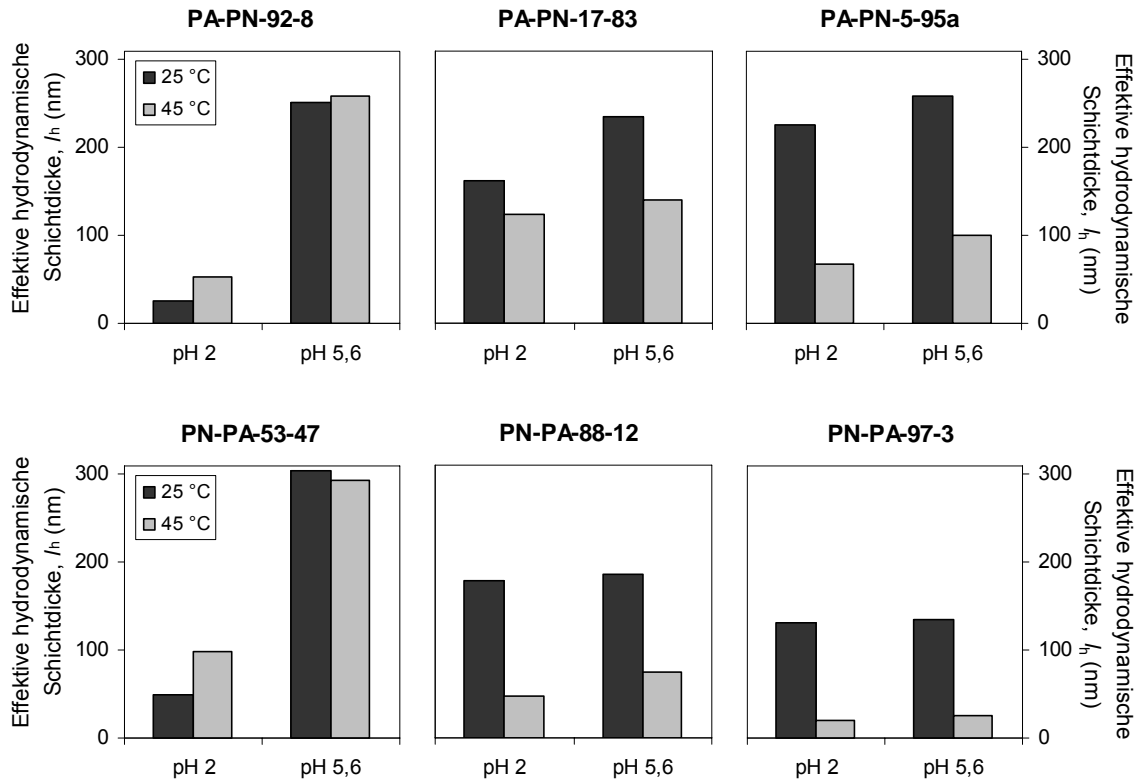


Abb. 5.13. Effektive hydrodynamische Schichtdicken der mit Benzophenon hergestellten Membranen.

Die PAA-PNIPAAm-gepfropfte Membran mit einem hohen Gehalt an Polyacrylsäure (PA-PN-92-8) zeigte einen inversen Temperatureffekt für beide gemessenen pH-Werte, aber einen signifikanten Anstieg der Schichtdicke bei einer pH-Änderung von 2 auf 5,6. Bei PA-PN-17-83 war der pH-Effekt trotz eines deutlich höheren Gehalts an PNIPAAm weiterhin vorhanden, während eine Temperatursensitivität ansatzweise aufkam. Bei einem noch größeren PNIPAAm-Gehalt (PA-PN-5-95a) konnte die Schichtdicke durch Variation der Temperatur eindeutig geändert werden. Ein pH-Effekt war aber auch bei dieser Membran weiterhin existent, d.h. beide Stimuli führten zu einer signifikanten Änderung des Porendurchmessers. Unabhängig vom Funktionalisierungsgrad war für alle PAA-PNIPAAm-gepfropften Membranen die Schichtdicke im gequollen Zustand, d.h. bei pH 5,6 und 25 °C in etwa konstant.

Die Ergebnisse für die Membranen mit umgekehrter Blocksequenz zeigten, dass der inverse Temperatureffekt noch bei einer Zusammensetzung von 50:50 PNIPAAm und PAA vorhanden war, während eine pH-Abhängigkeit deutlich ausgeprägt war. Mit steigendem PNIPAAm-Gehalt wurde ein temperatur-responsives Verhalten bei

beiden pH-Werten beobachtet, der pH-Effekt hingegen war nur noch in Ansätzen oder nicht mehr erkennbar.

5.5.2.1 Kontaktwinkelmessungen

Ziel der Kontaktwinkelmessungen war es, Informationen über den Aufbau, d.h. die Polymersequenz, der gepfropften Blockcopolymere an der Oberfläche der Membran PA-PN-5-95a zu erhalten. Die Resultate für die unmodifizierte und die funktionalisierte Membran zeigt Tab. 5.16.

Tab. 5.16. Kontaktwinkel der unmodifizierten Membran und der Membran PA-PN-5-95a, gemessen mit Reinstwasser bei 25 und 45 °C nach der Captive-Bubble-Methode.

Membran	Kontaktwinkel bei 25 °C θ_{25} (°)	Kontaktwinkel bei 45 °C θ_{45} (°)
400-U	34,8 ± 2,2	45,7 ± 1,4
400-PA-PN-5-95a	34,4 ± 2,1	55,4 ± 1,9

Die Kontaktwinkel bei 25 °C sind bei beiden Membranen in etwa gleich. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich hingegen bei einer Erhöhung der Temperatur auf 45 °C. Hier liegt der Kontaktwinkel für die funktionalisierte Membran ca. 10° höher als der Wert für die unmodifizierte Membran.

5.5.2.2 Diffusionsmessungen

Zur Charakterisierung der Barriereigenschaften der gepfropften PAA-PNIPAAm-Blockcopolymer-Schichten in den Membranporen wurden die effektiven Diffusionskoeffizienten durch die unmodifizierte und eine funktionalisierte PET 400-Membran (PA-PN-5-95a) mit FITC-Dextran (4 kDa) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.17 zusammengefasst.

Tab. 5.17. Effektive Diffusionskoeffizienten der unmodifizierten Membran und der Membran PA-PN-5-95a, gemessen mit Reinstwasser und pH 2 (nur PA-PN-5-95a) bei 25 und 45 °C.

Membran	Effektiver Diffusionskoeffizient mit Reinstwasser		Effektiver Diffusionskoeffizient mit pH 2	
	$D_{\text{eff},25}$ (m ² /s)	$D_{\text{eff},45}$ (m ² /s)	$D_{\text{eff},25}$ (m ² /s)	$D_{\text{eff},45}$ (m ² /s)
400-U	4,4E-11	2,3E-11	-	-
400-PA-PN-5-95a	5,3E-13	2,7E-12	8,4E-12	3,0E-11

Der Diffusionskoeffizient für die unmodifizierte PET 400-Membran war bei 25 °C um den Faktor 2 größer als bei 45 °C, lag dennoch in derselben Größenordnung. Auch der Wert für die funktionalisierte Membran mit vollständig kollabierter Polymerschicht (45 °C und pH 2) lag in diesem Bereich. Ein signifikanter Unterschied ergab sich für diese Membran, wenn ein Parameter der Messung (Temperatur oder pH-Wert) geändert wurde. In beiden Fällen lag der effektive Diffusionskoeffizient eine Größenordnung unter dem Ausgangswert. Dabei war der Wert bei 25 °C gemessen mit pH 2 etwas mehr als doppelt so groß wie der Koeffizient bei 45 °C und Reinstwasser. Ein weiterer deutlicher Unterschied konnte bei der Messung der funktionalisierten Membran mit Reinstwasser bei 25 °C beobachtet werden. Unter diesen Bedingungen war der Wert für D_{eff} eine weitere Größenordnung kleiner.

5.5.3 Sequentielle radikalische Blockcopolymerisation via „Grafting-from“ mit Xanthon

Basierend auf den Resultaten im vorhergehenden Kapitel wurden zwei Membranen mit einem höherem Funktionalisierungsgrad synthetisiert, um eine vollständige Porenblockierung im gequollen Zustand der gepfropften Blockcopolymerschicht zu erreichen. Die beiden Pfropfcopolymerisationen wurden mit unterschiedlichen Photoinitiatoren, Benzophenon und Xanthon, initiiert, dabei sollte die Effizienz der Systeme untersucht und miteinander verglichen werden. Abb. 5.14 zeigt die Porendurchmesser der beiden Membranen bei unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen.

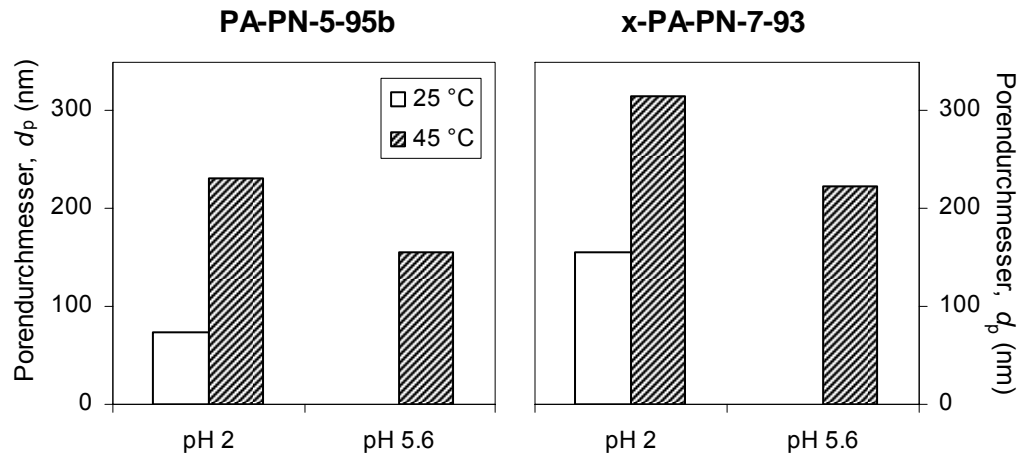


Abb. 5.14. Effektive hydrodynamische Porendurchmesser der BP- und Xanthon-initiiert funktionalisierten Membranen.

Es ist deutlich sichtbar, dass die Verwendung von Xanthon als Photoinitiator zu einem effektiveren Verhalten hinsichtlich der Schaltbarkeit der Membranporen führt. Die Änderung der Porengröße konnte bei einer Verringerung des pH-Werts von 80 auf 150 nm und bei Erhöhung der Temperatur von 150 auf 220 nm gesteigert werden.

6 Diskussion

6.1 Porenstruktur

Die Porendurchmesser beider Ausgangsmembranen, PET-Kernspurmembranen mit nominellen Porendurchmessern von 400 und 1000 nm, wurden mit der Permporometrie zu 692 bzw. 1629 nm bestimmt und wiesen somit eine Abweichung von jeweils ca. 60% auf. Durch die bei der Permporometrie angewandte Methode des sog. „liquid displacement“ wird nicht die gesamte dreidimensionale Struktur berücksichtigt, sondern die Porengröße ermittelt, die die effektive Barriere bei der Entnetzung der Poren repräsentiert.^[62] Das bedeutet, dass Abweichungen von einer idealen isozylindrischen Struktur der Poren, die sich nicht über die gesamte Membrandicke erstrecken, z.B. im Membraninnern kreuzende Poren, an der Membranoberfläche kreuzende Poren, Kavitäten etc. (siehe Abb. 6.1 und Abb. 6.2) nicht quantitativ erfasst werden können.

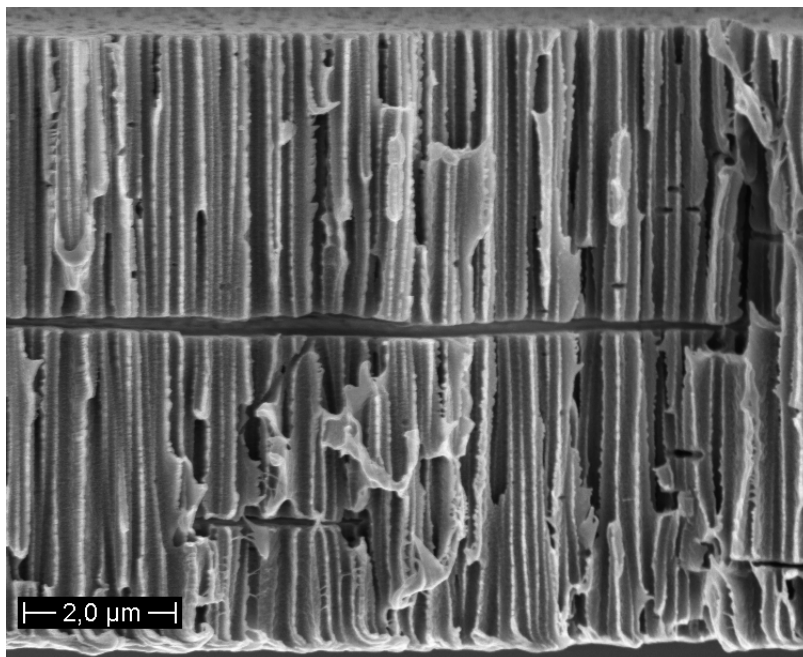


Abb. 6.1. REM-Querschnittsaufnahmen einer unfunktionalisierten PET-Membran, nomineller Porendurchmesser hier 100 nm (24000-fache Vergrößerung).

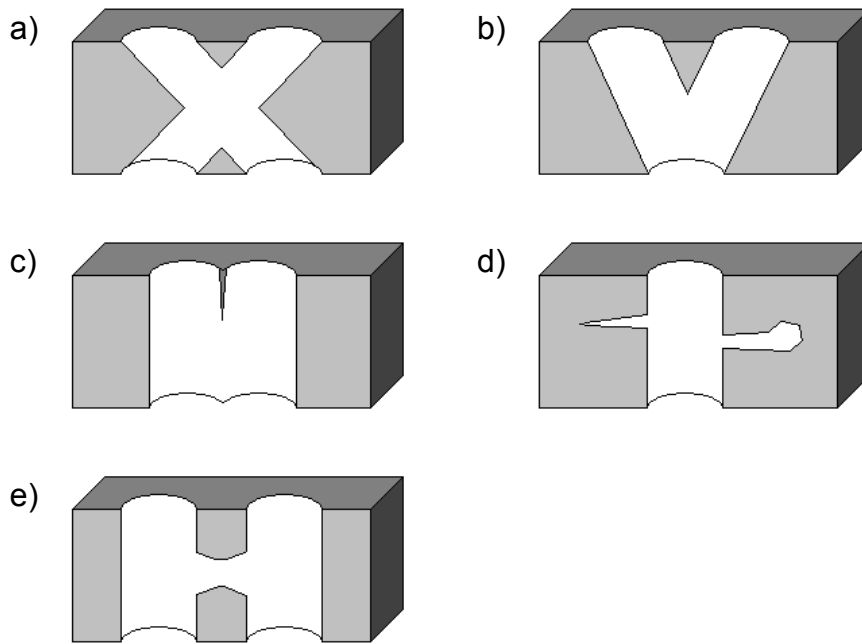


Abb. 6.2. Schematische Darstellung möglicher Abweichungen von einer idealen zylindrischen Porenstruktur.

a) intern kreuzende Poren, b) an der Oberfläche kreuzende Poren, c) Doppel-/Mehrfachpore, d) Poren mit Kavitäten, e) intern verbundene Poren.

Dagegen führen Doppelporen, die sich über die gesamte Membrandicke erstrecken, zusammen mit den regulären Einfachporen zu einer bimodalen Verteilung. Eine bimodale Verteilung war z.B. bei der ersten Messung der PET 1000-Membran zu erkennen (vgl. Abb. 5.3). Dies dürfte hier jedoch aufgrund der guten Übereinstimmung der restlichen Messungen mit dem Mittelwert auf andere Einflüsse, z.B. auf eine zeitlich unregelmäßige Exposition der Membran im Ätzbad oder auf die Lokalisation der Membran vor der Probennahme (d.h. Rand der Folie) zurückzuführen sein.

Bei der Betrachtung aller Messungen (vgl. Tab. 5.1) fällt auf, dass die Werte für die PET 400-Membran relativ eng um den Mittelwert verteilt sind, der Variationskoeffizient beträgt gerade 2,5%. Dagegen ist die Verteilung der einzelnen Porendurchmesser der PET 1000-Membran deutlich breiter (Variationskoeffizient von 8%). Dies kann mit der Größe der Poren sowie deren Verhältnis zur Membrandicke erklärt werden. In den größeren Poren kann die Benetzungslösung bereits deutlich unterhalb des Porenöffnungsdrucks reißen und somit eine Ungenauigkeit der Messung hervorrufen. Bei sehr kleinen Verhältnissen von Membrandicke zu

Porengröße (vgl. ^[87]) ist die Permporometrie für die Membrancharakterisierung daher nicht geeignet. Die für die meisten hier durchgeführten Messungen relativ enge Porengrößenverteilung mit Maxima in derselben Größenordnung zeigt aber, dass die Permporometrie für die in dieser Arbeit verwendeten Membranen eine sinnvolle und verlässliche Charakterisierungsmethode darstellt.

Dies wird durch die REM-Aufnahmen eindeutig bestätigt, auch hier ist eine Abweichung der Porendurchmesser von den nominellen Werten erkennbar. Die mit Hilfe der angegebenen Skalierung sowie mit der Software des Mikroskops bestimmten Porendurchmesser sind für beide Membranen annähernd identisch mit den permporometrisch ermittelten Durchmessern. Dabei ist jedoch einschränkend anzumerken, dass die REM-Aufnahmen der äußeren Membranoberfläche keinerlei Aussagen über die innere Struktur (z.B. Porenorientierung, Kavitäten etc.) zulassen, sondern lediglich einen Anhaltspunkt bieten. Aufgrund der eindeutigen Übereinstimmung der vorliegenden o.a. Ergebnisse können die hier praktisch ermittelten Porendurchmesser dennoch als die tatsächlichen Porendurchmesser angesehen werden und die vorhandene Porenstruktur kommt einer isozylindrischen Struktur sehr nahe.

Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung von Porendurchmessern von Kapillarporenmembranen ist die Berechnung aus Permeabilitätsdaten. Diese Methode beruht auf der Annahme, dass in einem willkürlich gewählten Zeitraum das gesamte Volumen des Permeats durch eine gleich bleibende Zahl gleich großer Poren fließt. Somit ist zusätzlich zu Gleichung 2.6 die Kenntnis der tatsächlichen Porendichte von Bedeutung. Die Berechnung dieses Parameters wurde exemplarisch in Kapitel 5.1 für die PET 400-Membran durchgeführt, die Gründe für die Wahl der Messbedingungen werden in Kapitel 6.4.1.1 erläutert. Im Gegensatz zur Permporometrie, bei der lediglich eine zweidimensionale, effektive Barriere berücksichtigt wird, fließen bei dieser Methode die Einflüsse sämtlicher dreidimensionaler Strukturen in die Messergebnisse ein, d.h. durch Abweichungen von einer idealen Porenstruktur könnten auch größere oder kleinere Permeatvolumina gemessen werden und deshalb unterschiedliche Resultate der Porendurchmesser für unterschiedliche Membranproben erhalten werden. Der Fehler liegt hier bei 2,6% (als Ergebnis von drei Messungen unterschiedlicher Proben mit einer Variation des Porendurchmessers von 670 bis 702 nm), kann jedoch bei einer größeren Abweichung der inneren Membranstruktur noch größer ausfallen. Dagegen

ergibt sich der Fehler bei der Charakterisierung einer einzelnen Membranprobe lediglich aus den Fehlern der einzelnen Messgrößen, namentlich Volumen (Masse), Zeit, Viskosität (Temperatur), Druckdifferenz (Höhe) und Anzahl der Poren. Die Größenordnung dieses Fehlers liegt hier im Bereich von 1% und zeigt somit, dass mit dieser Methode sehr präzise Aussagen zu Änderungen ein und derselben Membranprobe gemacht werden können.

Aufgrund der Konsistenz der aus Permporometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Permeabilitätsmessungen erhaltenen Daten der unmodifizierten Membranen stellt das Modell der Kapillarporenmembran eine realistische Beschreibung der tatsächlichen Morphologie der verwendeten Membranen dar.

6.2 Oberflächenchemie

Durch Primärfunktionalisierung sollten drei verschiedenartige Membranoberflächen mit gleich bleibender Porengeometrie hergestellt werden. Die unmodifizierten Membranoberflächen enthielten bereits eine signifikante Anzahl an Carboxylgruppen (vgl. Abb. 5.4). Während des Ätzens im Herstellungsprozess wurden Estergruppen des Polyethylenterephthalats gespalten und nach dem folgenden Waschvorgang zum Entfernen des abgebauten Polymers befanden sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial sowie zum Volumen der Ausgangsfolie in der Kernspurmembran deutlich höhere Konzentrationen an Hydroxyl- und Carboxylgruppen an der zusätzlich vergrößerten Oberfläche. Dies indiziert auch das über den gesamten betrachteten pH-Bereich (pH 3,6-10,1) negative Zetapotential (Abb. 5.10), was auf eine moderate Dichte negativer Funktionalgruppen an der Oberfläche der Membran schließen lässt.^[69,70,88]

Bei der oxidativen Hydrolyse wurden weitere Estergruppen gespalten und vorhandene wie neu entstandene Hydroxylgruppen wurden oxidiert,^[57] daher wurde die Carboxylgruppenkonzentration weiter erhöht. Die hier erzielten Werte sind ähnlich denen von Papra et al.,^[26] die von 145-185 pmol cm⁻² berichteten, die wiederum ca. zehnmal so hoch wie die Konzentrationen in der Arbeit von Marchand-Brynaert et al. waren.^[57] Eine Erklärung hierfür ist die gesteigerte Effektivität der Primärfunktionalisierung. Unter der Annahme, dass eine

zweidimensionale Grenzflächenstruktur vorliegt, korrespondiert die erzielte Carboxylgruppenkonzentration mit einer Dichte von ca. 0,9 Gruppen pro nm². Dieser Wert liegt nur wenig unter der erwarteten Konzentration bei einer Carboxyl-Monoschicht (ca. 5 Gruppen pro nm², ausgehend von einer kugelförmigen Geometrie der COOH-Gruppe mit einem Durchmesser von 0,472 nm und einer dichtesten Packung der Kugeln in der Monoschicht). Dagegen würde weitere Carboxylierung durch Esterbindungsspaltung des PETs zu einem Verlust der isozyklischen Porengeometrie führen.^[26]

Durch die Aminierung, die Umsetzung von Carboxylgruppen mit einem (multifunktionalen) Amin, wurde eine Umkehr der zuvor negativen Oberflächenladung erreicht (Abb. 5.10 und Abb. 5.11). Das Zetapotential der aminierten Membranen ist bei kleinen pH-Werten (< pH 5) deutlich größer als Null. Dies ist direkt auf die eingeführte positive Ladung zurückzuführen. Bei größer werdendem pH-Wert nimmt der Wert für ζ schnell ab und erreicht bei etwa pH 8 ein Plateau im negativen Bereich. Ursache dafür ist die bevorzugte Adsorption von Anionen (vornehmlich Hydroxidionen) an Oberflächen.^[69-71] Die gemessene Carboxylgruppendichte auf der aminierten Membran ist sehr gering (Abb. 5.4) und liegt sogar unterhalb der Nachweisgrenze von 4 pmol cm⁻².^[79] Hierfür können zusätzlich repulsive Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem kationischen Farbstoff Thionin, der bei der quantitativen Funktionalgruppenbestimmung verwendet wurde, verantwortlich sein.

Vor und nach der Carboxylierung lag die Aminogruppenkonzentration ebenfalls im Bereich der Nachweisgrenze (32 pmol cm⁻² ^[79]). Mit der Aminierung hingegen konnte die Konzentration deutlich gesteigert werden, die Werte liegen etwas unterhalb der in der Literatur angegebenen Konzentration (ca. 700 pmol cm⁻² ^[26]). Dass die im kovalent gebundenen TEPA vorhandenen Aminogruppen (eine primäre und drei sekundäre Aminogruppen, die zweite primäre Aminogruppe wurde durch die Reaktion mit der Carboxylgruppe in eine Amidgruppe umgewandelt, die den Farbstoff aufgrund der geringen Ladungsdichte am Stickstoff nicht bindet) durch die reversible Farbstoffbindung detektiert werden können, zeigt das Verhältnis zwischen Aminogruppen in PET 400-A und Carboxylgruppen in PET 400-C von 2,4:1. Dieser Wert reflektiert im Ansatz die Multifunktionalität des Tetraethylenpentamins und deutet auf einen relativ hohen Umsatz der Carboxylgruppen hin. Ein theoretisches Verhältnis von 4:1 für einen vollständigen Umsatz würde eine quantitative Reaktion

sämtlicher Aminogruppen mit dem Farbstoff erfordern. Uchida et al.^[54] beschreiben einen quantitativen Umsatz für zwei gepfropfte Copolymere, deren Monomere, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, jeweils eine kationische Einheit (tertiäre Aminogruppe) beinhalten. Aufgrund der deutlich höheren Aminogruppendichte im hier verwendeten TEPA ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass eine Erfassung aller Aminogruppen aufgrund sterischer Hinderungen nicht möglich ist.

Auch der Umsatz der unmodifizierten Membran mit Diethylamin führte zu einer Änderung der Oberflächenfunktionalität. Die Carboxylgruppenkonzentration war nach der Reaktion mit dem neutralen Amin deutlich geringer als vorher und lag nur knapp über der Nachweisgrenze (vgl. Tab. 5.11). Die verbliebene Menge an COOH-Gruppen kann mit einem nicht quantitativen Umsatz erklärt werden. Dennoch kann man sagen, dass durch den Umsatz mit Diethylamin die negative Oberflächenladung des Ausgangsmaterials aufgrund von Carboxylgruppen weitestgehend eliminiert wurde. Trotz der annähernd vollständigen Eliminierung der dissoziierbaren Gruppen wurde für diese Membran ein negatives Zetapotential über den gesamten gemessenen pH-Bereich beobachtet (vgl. Abb. 5.10). Auch hier liegt die Ursache in der bevorzugten Adsorption von Hydroxidionen. Die Tatsache, dass das Zetapotential hier sogar negativer ist als das der unmodifizierten Membran, kann mit der Systematik der Messmethode erklärt werden. Die Beiträge von an Oberflächen fixierten Ladungen und von adsorbierten Ionen können durch diese Messungen nicht differenziert werden, somit ist auch eine Quantifizierung beider Beiträge nicht möglich. Dessen ungeachtet kann diese Methode wertvolle qualitative und semiquantitative Informationen über die Oberflächenladung einer Porenmembran liefern.

Mit den verschiedenen Oberflächenprimärfunktionalisierungen konnten drei Membranen mit verschiedener Oberflächenchemie erzeugt werden. Dabei zeigte sich, dass die entsprechenden Funktionalgruppen tatsächlich an der Oberfläche lagen und nicht vom Basispolymer PET abgeschirmt wurden. Des Weiteren war es möglich, die an der Membranoberfläche aufgrund des Herstellungsprozesses vorhandenen Festionenladungen durch Reaktion mit einem neutralen Molekül weitestgehend zu eliminieren.

6.3 Synthese von Pfropfcopolymereschichten auf Porenoberflächen

Die „Grafting-from“-Copolymerisationen sollten so durchgeführt werden, dass eine möglichst gleichmäßige Verteilung des gepfropften Polymers auf der gesamten inneren und äußeren Membranoberfläche erzielt wurde. Zu diesem Zweck wurden die Membranstücke bei der Belichtung zwischen zwei Filterpapiere gelegt und somit u.a. das Reaktionsvolumen während der Funktionalisierung eingeschränkt. Trotzdem sollte auch eine Nachlieferung von Monomer in die Membranporen möglich sein. Die Annahme, dass auf diese Weise eine homogene Verteilung erzielt wurde, stellt die Basis sämtlicher nachfolgenden Berechnungen der trockenen Schichtdicken aus den gravimetrisch bestimmten Funktionalisierungsgraden dar. Zur Überprüfung dieser Annahme und zur weiteren Untersuchung der gepfropften Schichten wurde jeweils eine alternative Charakterisierungsmethode pro homopolymer-funktionalisiertem Membrantyp (PAA, PNIPAAm) verwendet.

6.3.1 Evaluierung der Oberflächenspezifität der Photoinitiation

Zur Evaluierung der Oberflächenspezifität der Photoinitiation wurden die drei verschiedenen PET 400-Basismembranen (unmodifiziert, carboxyliert und aminiert) systematisch mit drei unterschiedlich geladenen Photoinitiatoren (Benzophenon und zwei Benzophenonderivate) kombiniert. Die anschließende Pfropfcopolymerisation wurde mit Acrylsäure als Monomer durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei konstant gehalten und so gewählt, dass die Ergebnisse, d.h. die Auswirkung der Oberflächen-Photoinitiator-Wechselwirkung, verglichen werden konnten. Dabei sollten folgende mögliche Einflüsse auf die Effektivität der Funktionalisierung berücksichtigt werden:

1. Menge und Stärke der Photoinitiator-Immobilisierung auf der Oberfläche, d.h. die Effektivität der Adsorption und die Stabilität während der Modifizierung,
2. Photoreaktivität der Photoinitiatoren auf der Oberfläche, d.h. die Bildung von Starterradikalen,
3. Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Monomer Acrylsäure, d.h. die Reaktion des Monomers mit dem Starterradikal und den wachsenden Pfropfpolymerketten, aber auch der Austausch von Photoinitiator durch Monomer,

4. Nebenreaktionen durch gelösten Photoinitiator, d.h. Kettenverzweigung oder Vernetzung der Ketten.

Der Funktionalisierungsgrad der PAA-funktionalisierten Membranen und ihre Permeabilitäten bei pH 7 im expandierten Zustand, dargestellt in Abb. 6.3, können dazu verwendet werden, die Effizienz der Pfropfcopolymerisation als Funktion der variierten Funktionalisierungsbedingungen zu beurteilen.

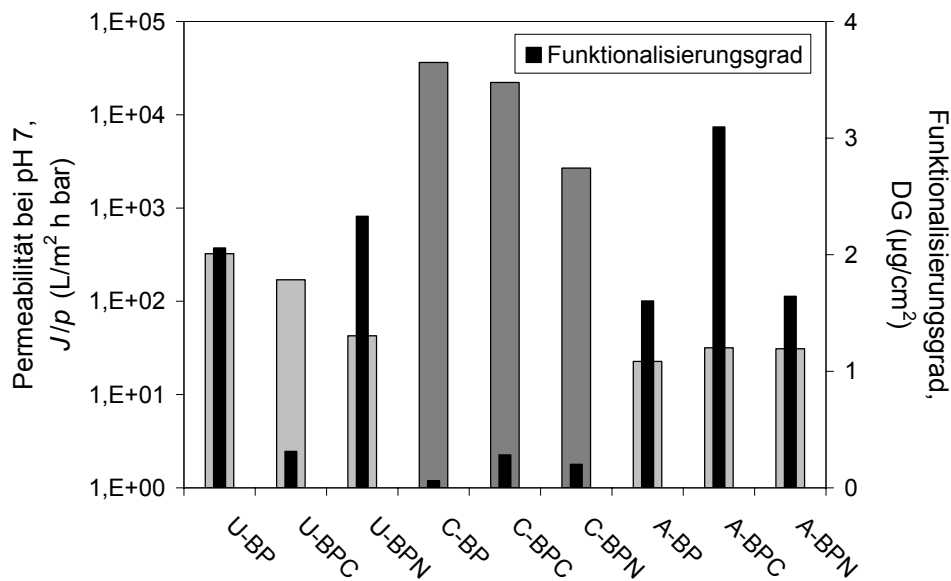


Abb. 6.3. Funktionalisierungsgrade und Permeabilitäten bei pH 7 der PAA-funktionalisierten PET 400-Membranen zur Evaluierung der Oberflächenspezifität der Photoinitiation.

Ungeachtet der verschiedenen Absolutwerte enthalten die beiden Datensätze ähnliche Informationen. Sowohl die Art der Primärfunktionalisierung als auch die Struktur des Photoinitiators zeigten einen eindeutigen Effekt, der insbesondere durch die Permeabilitätsdaten erkennbar wird. Generell nahm die Effektivität der Funktionalisierung in der Reihenfolge PET-A > PET-U >> PET-C ab und die Kombinationen von entgegengesetzten Ladungen bei der Photoinitiatoradsorption zeigten für alle Basismembranen den größten Funktionalisierungseffekt.

Im Vergleich zu Polyethylen oder Polypropylen wurde für PET bei der Photoinitiation eine geringere Effektivität der Wasserstoffabstraktion beobachtet, dies wurde mit einem niedrigeren Gehalt an labilen Wasserstoffatomen im PET erklärt.^[5,6] Ein bevorzugter Photoinitiator bei allen Oberflächen war, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kapitel 5.3.2.1, ebenfalls nicht vorhanden.

Eine höhere Effektivität des Photoinitiators wurde dagegen für 4-Chlorbenzophenon aufgrund der höheren Triplettenergie beobachtet.^[6] Die in Kapitel 5.3.2.1 angeführte Reihenfolge der Photoreaktivität in Lösung (BPC > BPN > BP) könnte ebenfalls durch diesen Effekt beeinflusst sein, jedoch waren für die Initiierung einer heterogenen Pfropfcopolymerisation andere Einflüsse größer.

Die unmodifizierte Membran konnte deutlich effizienter funktionalisiert werden als die carboxylierte Membran. Ursache hierfür könnte die ca. viermal höhere Carboxylgruppendichte an der Oberfläche der PET-C-Membranen sein. Die Bildung von Starterradikalen durch Wasserstoffabstraktion könnte als Folge der Abschirmung der PET-Oberfläche durch Carboxylgruppen verhindert werden und so die Effektivität der Initiierung herabsetzen. Aber auch die Immobilisierung der Photoinitiatoren an der Oberfläche könnte signifikant beeinflusst werden, z.B. war die Effektivität der Funktionalisierung für die Kombinationen U-BPC und C-BPC (jeweils gleiche Ladung von Oberfläche und Photoinitiator) sowie C-BP ausgesprochen gering. Andererseits lagen die Permeabilitäten der funktionalisierten Membranen, die mit BPN photoinitiert wurden, ca. eine Größenordnung niedriger als die für andere Kombinationen mit vergleichbarem DG (U-BP, C-BP und C-BPC). Dies ist mit einer größeren Kettenlänge des Pfropfcopolymers erklärbar. An carboxylierten Oberflächen könnten BP und BPC weniger effektiv adsorbiert werden, ebenso können diese Photoinitiatoren leichter desorbiert werden. Insbesondere desorbierter Photoinitiator könnte zu auftretenden Nebenreaktionen innerhalb der Schichten (Verzweigung, Vernetzung) beigetragen haben. Im Gegensatz dazu wurden durch das ionisch gebundene BPN offensichtlich vornehmlich lineare Ketten gebildet, die resultierenden Membranen zeigten einen deutlicheren Übergang zwischen kollabierter und expandierter Konformation als verzweigte bzw. vernetzte Pfropfcopolymere, die unter gleichen Reaktionsbedingungen dargestellt wurden. Infolgedessen war die Pfropfdichte sehr gering, was in Übereinstimmung mit den aus Funktionalisierungsgrad und hydrodynamischer Schichtdicke abgeschätzten Polymerdichten (ca. $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ für Membranen mit hohem DG und ca. $0,01 \text{ g cm}^{-3}$ für Membranen mit niedrigem DG) steht sowie mit dem Mechanismus der Abschirmung der PET-Oberfläche durch die Carboxylgruppen (geringere Reaktivität, d.h. weniger Starterzentren trotz effektiver Immobilisierung des Photoinitiators und reaktionsbedingt weniger, aber längere Polymerketten). Eine Bürstenstruktur des

Pfropfcopolymers^[1,89] wurde nicht erzielt. Dies bietet ebenfalls eine Erklärung für die Sensibilität der gepfropften Schichten gegenüber Scherung (siehe Kapitel 6.4.4).

Die aminierten Basismembranen hatten eine hohe Dichte an Aminogruppen an ihrer Oberfläche (siehe Abb. 5.4), dies resultiert aus der Multifunktionalität des Tetraethylenpentamins. Der Gehalt an zugänglichen Alkylgruppen (in diesem Fall α -Aminoalkylgruppen, die exzellente Donoren für eine Wasserstoffabstraktion darstellen) war somit deutlich höher als bei den anderen Oberflächen. Des Weiteren konnte eine höhere Bindungskapazität für die nichtspezifische Adsorption aller drei Photoinitiatoren erwartet werden (siehe Abb. 6.4).

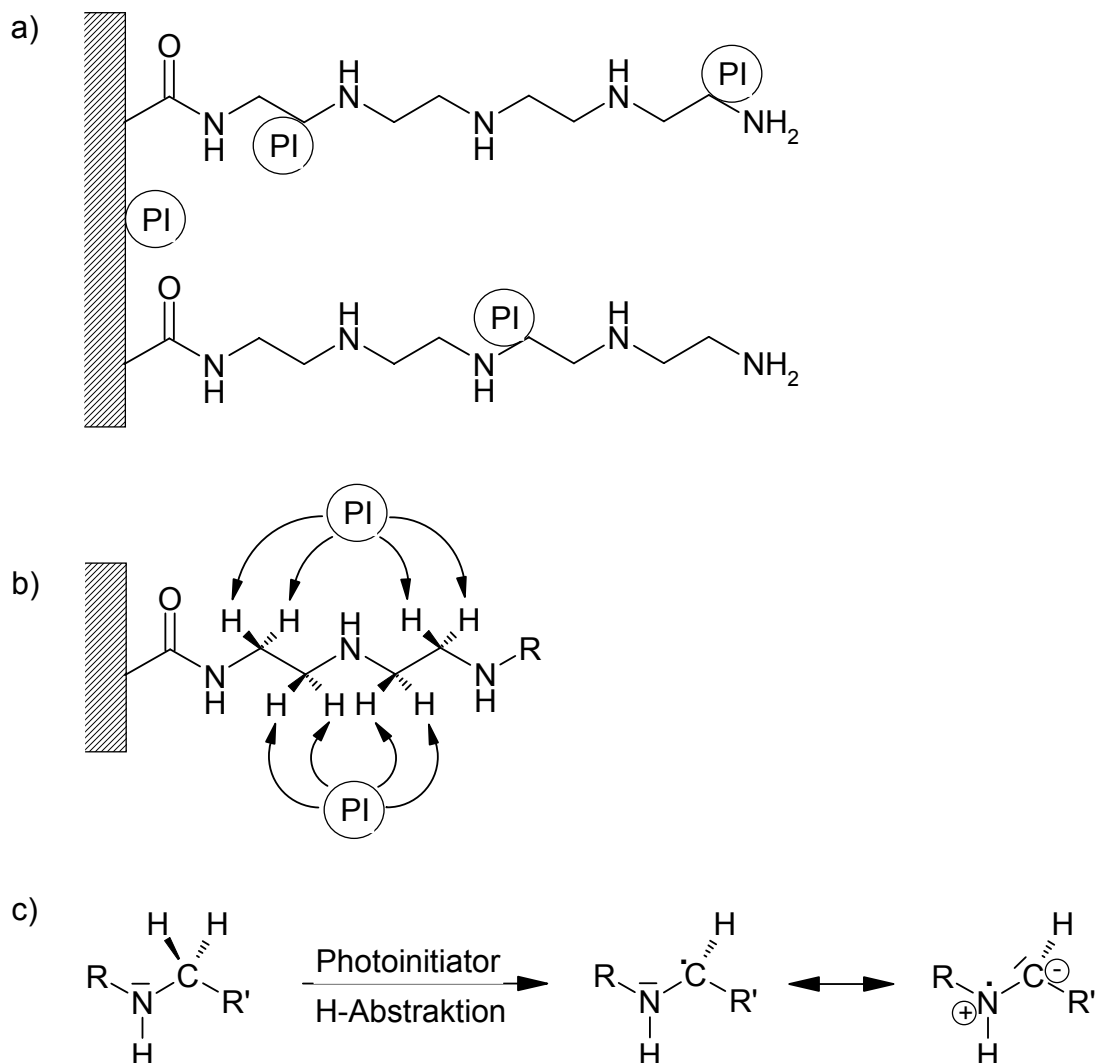


Abb. 6.4. Ursachen der sehr hohen Funktionalisierungseffizienz bei PET-A.

a) nichtspezifische Adsorption des Photoinitiators, b) hohe Alkylgruppenkonzentration, c) bevorzugte H-Donation bei α -Aminoalkylgruppen (Stabilisierung des Radikals durch Mesomerie).

Diese Bedingungen zusammen mit einer effektiven Präorganisation des (jeweiligen) Photoinitiators an der Oberfläche sollten daher die höchste Funktionalisierungseffizienz erzielen. Tatsächlich war die Kombination der PET-A-Membran mit BPC deutlich effizienter als die mit den anderen beiden Photoinitiatoren. Aufgrund der annähernd vollständigen Blockierung im expandierten Zustand der gepfropften Schicht (vgl. Abb. 6.3) ist dies anhand der Permeabilitäten bei geringem pH-Wert besser ersichtlich, wie Abb. 6.5 zeigt.

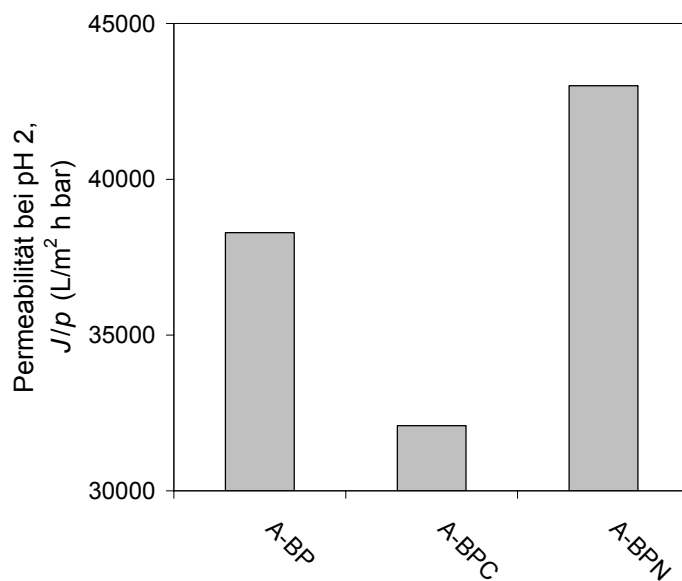


Abb. 6.5. Permeabilitäten der PAA-funktionalisierten PET 400-A-Membranen bei pH 2.

Die für diese Membranen erreichten Pfropfdichten schienen ebenfalls deutlich höher zu liegen als die der unmodifizierten und carboxylierten Membranoberflächen. Somit konnte die geringe spezifische Reaktivität von PET gegenüber der photoinitierten Pfropfcopolymerisation beträchtlich gesteigert werden.

6.3.2 Polyacrylsäure

Geeignete Synthesebedingungen der Pfropfcopolymerisation mit Acrylsäure wurden durch Variation der Monomerkonzentration und der Belichtungszeit ermittelt (siehe Tab. 5.2). Der ansteigende, jedoch unterhalb der Proportionalität liegende Verlauf des Funktionalisierungsgrads bei zunehmender Acrylsäurekonzentration und Belichtungszeit kann als Indiz dafür gewertet werden, dass bei der Funktionalisierung

mit PAA eine vollständige Gesamtoberflächenbedeckung annähernd erreicht wurde. Das bedeutet, dass die Reaktion vornehmlich durch die Oberflächeninitiation kontrolliert wird. Eine gleichmäßige Funktionalisierung von Kernspurmembranporen wurde bereits in früheren Arbeiten mit aminofunktionellen Pfropfcopolymerschichten erzielt, die dann zur kovalenten Enzymimmobilisierung verwendet wurden. Die erhaltenen Bindungskapazitäten der Enzyme und ihre Aktivitäten konnten dort mit einer gleichmäßigen Bedeckung der Porenoberfläche erklärt werden.^[27,86]

Aufgrund der Anwesenheit einer Carboxylgruppe in jedem Monomermolekül Acrylsäure wurde für die PAA-funktionalisierten Membranen die Methode der reversiblen Farbstoffbindung als alternative Charakterisierungsmöglichkeit evaluiert. Die visuelle Betrachtung der äußeren Oberfläche der angefärbten Membranen zeigte eine sehr gleichmäßige Verteilung des Farbstoffs, nur in Einzelfällen waren heller bzw. dunkler gefärbte Inseln erkennbar. Nach dem Eluieren des Farbstoffs konnte dann quantitativ die Menge der Carboxylgruppen an der Membranoberfläche bestimmt werden. Abb. 6.6 zeigt grafisch den Zusammenhang zwischen dem gravimetrischen Funktionalisierungsgrad und der Carboxylgruppenkonzentration.

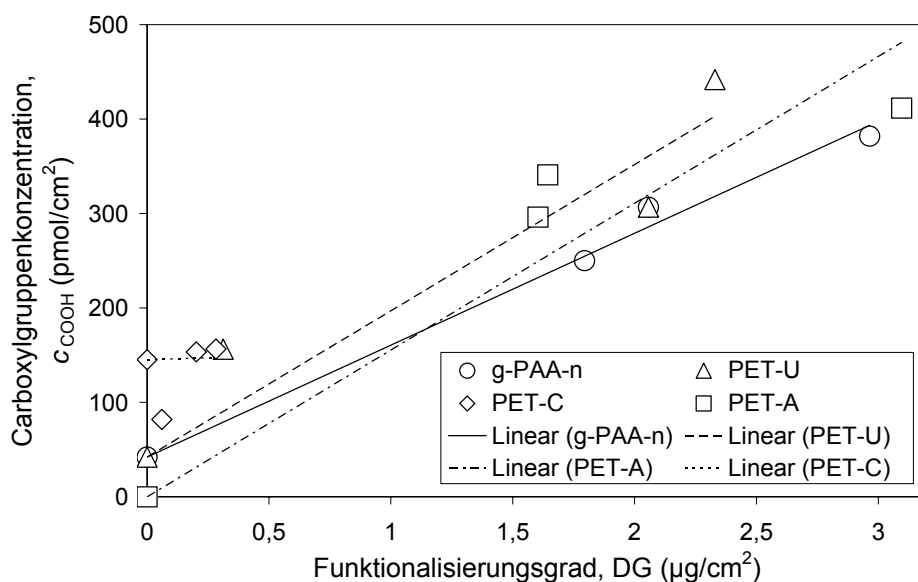


Abb. 6.6. Auftragung der Carboxylgruppenkonzentration gegen den Funktionalisierungsgrad (jeweils pro spezifischer Oberfläche) für unmodifizierte und PAA-funktionalisierte PET 400-Membranen.

Es ist deutlich eine Korrelation zwischen dem DG und der Carboxylgruppenkonzentration, einschließlich der Werte für die Ausgangsmembranen, zu erkennen. Dies gilt insbesondere für die Daten, die bei der Identifizierung geeigneter Reaktionsbedingungen (g-PAA-n) erhalten wurden. Die Regressionsgeraden der 400-U- und 400-A-Membranen haben eine ähnliche Steigung, doch ist hier die Streuung der Werte größer. Eine signifikante Abweichung, d.h. eine deutlich geringere Steigung, zeigt sich für die Membranen auf Basis der carboxylierten PET-Membran. Diese Abweichung kann mit der relativ hohen Carboxylkonzentration der Basismembran (vgl. Abb. 5.4) und der relativ geringen Massenzunahme bei der PAA-Funktionalisierung dieser Membran erklärt werden. Demzufolge sind die primären Carboxylgruppen weder quantitativ umgesetzt worden, noch wurden sie bei der „Grafting-from“-Reaktion durch gepfropftes Copolymer abgeschirmt. Somit stellt die Carboxylgruppenanalyse zwar eine alternative Charakterisierungsmethode für PAA-funktionalisierte PET-Membranen dar, unterliegt jedoch Einschränkungen. Die Daten der reversiblen Farbstoffbindungen sind systematisch zu niedrig im Vergleich zu den gravimetrischen ermittelten Werten. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Carboxylgruppen aufgrund sterischer Hinderungen in der dreidimensionalen Membranstruktur mit sehr hoher Carboxylgruppendichte nicht quantitativ erfasst werden konnten (vgl. Bestimmung der Aminogruppenkonzentration in Kapitel 6.2 und Uchida et al.^[54]). Des Weiteren ist es denkbar, dass während der notwendigen Waschprozedur vor der Eluierung bereits Farbstoff ausgewaschen wurde. Eine dritte Möglichkeit, systematisch zu hohe Werte bei der Gravimetrie, kann hingegen ausgeschlossen werden, da die gepfropften Membranen nach der Synthese in ausreichendem Umfang extrahiert wurden, um Monomerreste und nicht an der Oberfläche verankerte Oligomer- und Polymerketten zu entfernen.

6.3.3 Poly-N-isopropylacrylamid

Wie bei der Funktionalisierung mit Polyacrylsäure war auch hier eine stetige Zunahme des DG als Konsequenz der Erhöhung der Monomerkonzentration zu erkennen. Es zeigte sich für die U-BP-Membranen eine lineare Abhängigkeit, für die A-BPC-Membranen hingegen ein näherungsweise exponentieller Anstieg im untersuchten Bereich. Eine Erklärung dafür ist eine im Gegensatz zur

PAA-Funktionalisierung, wo der Photoinitiator durch Ionenaustausch mit deprotonierter Acrylsäure von der Membranoberfläche desorbiert werden konnte, weniger stark ausgeprägte Konkurrenz zwischen dem jeweiligen Photoinitiator und dem neutral geladenen NIPAAm. Des Weiteren zeigte sich unter identischen Reaktionsbedingungen ein signifikanter Unterschied zwischen den PET 400- und PET 1000-Membranen. Bei der Letzteren lag der Funktionalisierungsgrad in allen Fällen höher als der der vergleichbaren Membran mit kleinerem Porendurchmesser. Diese Beobachtung kann als Porengrößeneffekt verstanden werden, da in einer größeren Pore eine größere Absolutmenge an Monomer vorhanden ist und somit unmittelbar für das Kettenwachstum zur Verfügung steht. So kann in einer einzelnen Pore einer PET 400-Membran mit einer Monomerkonzentration von 5% ohne Monomerdiffusion in die Pore ein maximaler Funktionalisierungsgrad von $0,9 \mu\text{g cm}^{-2}$ erreicht werden, bei PET 1000 sind es $2,1 \mu\text{g cm}^{-2}$. Dem gegenüber stehen experimentelle Funktionalisierungsgrade (mit Porendiffusion) von 0,4 bzw. $5,3 \mu\text{g cm}^{-2}$ (U-BP) und 1,4 bzw. $5,9 \mu\text{g cm}^{-2}$ (A-BPC), dies zeigt zusätzlich den erheblichen Anteil der Monomerdiffusion in die größeren Poren. Unter Berücksichtigung der für beide Membranen verschiedenen Oberflächen-Volumen-Verhältnisse und der relativ kurzen Belichtungszeit unterliegt somit die Pfropfpolymerisation in den Poren der PET 400-Membran Einschränkungen aufgrund geringerer lokaler Monomerkonzentrationen und aufgrund eines langsameren Massentransfers in die Poren.

Zur Analyse der PNIPAAm-funktionalisierten Porenoberflächen wurden von ausgewählten funktionalisierten Membranen Transmembranströmungspotentiale gemessen und daraus die Zetapotentiale als Maß der Porenoberflächenladung berechnet. Abb. 5.10, Abb. 5.11 und Tab. 5.9 ist zu entnehmen, dass nach der Funktionalisierung mit PNIPAAm die Absolutwerte des Zetapotential im Vergleich zu den Basismembranen sehr klein wurden. Dieser Effekt, ein hydrodynamisches Abschirmen der Oberfläche, wurde bereits mit anderen Oberflächen und neutralen Hydrogelen demonstriert und konnte entweder mit einer Reduzierung der Zahl der Adsorptionsstellen für Anionen oder/und verminderten attraktiven Kräften für diese Art der Adsorption erklärt werden.^[69,90] Ein weiterer Erklärungsansatz wäre eine Blockierung der Konvektion von Gegenionen im Innern der gepfropften Polymerschicht. Diese stellt eine Erweiterung der diffusen Doppelschicht dar und

sorgt somit für eine breitere Verteilung der Gegenionen. Ab einer hydrodynamischen Schichtdicke von 5 nm wird die diffuse Doppelschicht bei gleich bleibender Anzahl an Gegenionen so breit, dass ein Zetapotential praktisch nicht mehr messbar ist. Diese Begründung bietet auch eine Erklärung für den auffälligen Unterschied zwischen den Absolutwerten bei geringem pH-Wert der PNIPAAm-funktionalisierten Proben auf Basis der unmodifizierten und der aminierten Membran (vgl. Tab. 5.9). Trotz der effektiven Abschirmung durch die dünne gepfropfte Polymerschicht (Reduzierung des absoluten Zetapotentials auf weniger als 1% des Ausgangswerts) konnte eine geringe, aber signifikante Oberflächenladung mit jeweiligem Vorzeichen detektiert werden.

6.3.4 Oberflächenbedeckung

Die Ergebnisse der Carboxylgruppenbestimmung der PAA-funktionalisierten Membranen und die Zetapotentiale aus den Transmembranströmungspotentialen der PNIPAAm-funktionalisierten Membranen zeigen, dass die zuvor gemachte Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des gepfropften Copolymers durchaus gerechtfertigt war. Während die bei der COOH-Gruppenbestimmung gemachten Beobachtungen auch als Indiz für eine Funktionalisierung der äußeren Membranoberfläche betrachtet werden könnten, stellt die Messung des transmembranen Strömungspotentials ausschließlich eine Charakterisierungsmethode der Porenoberflächen dar. Die Daten der PNIPAAm-funktionalisierten Membranen in Abb. 5.10, Abb. 5.11 und Tab. 5.9 in Zusammenhang mit der Diskussion in Kapitel 6.3.3 belegen zusätzlich, dass die Porenoberflächen vollständig mit gepfropftem Polymer bedeckt sind. Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung dieser Resultate bietet der Vergleich der aus den Funktionalisierungsgraden ermittelten trockenen Schichtdicken mit den Schichtdicken aus Permeabilitätsmessungen (berechnet nach Gleichung 2.6) im kollabierten Zustand des Polymers. Diese Korrelation ist in Abb. 6.7 für PAA-funktionalisierte PET 400-Membranen und in Abb. 6.8 für PNIPAAm-funktionalisierte PET 400- und PET 1000-Membranen dargestellt.

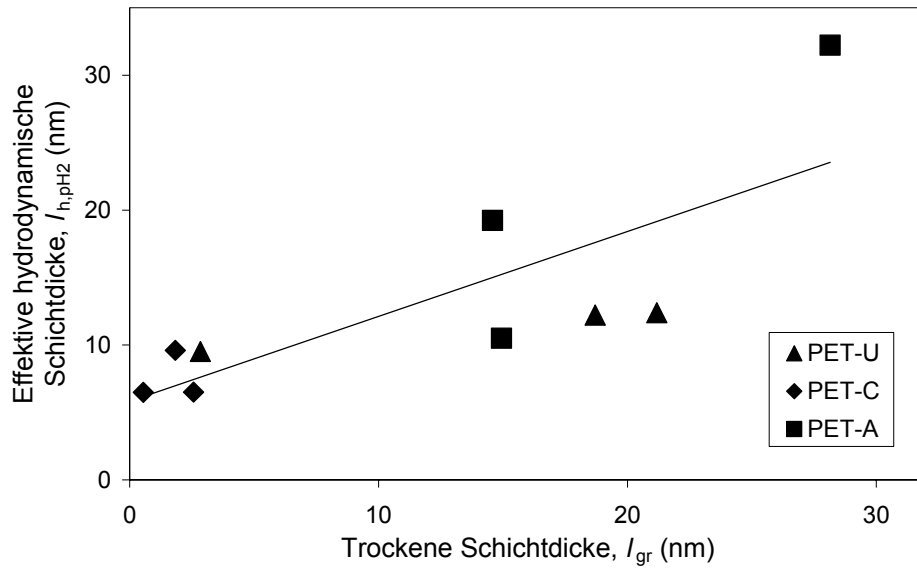


Abb. 6.7. Korrelation zwischen der trockenen Schichtdicke und der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke im kollabierten Zustand bei PAA-funktionalisierten PET 400-Membranen.

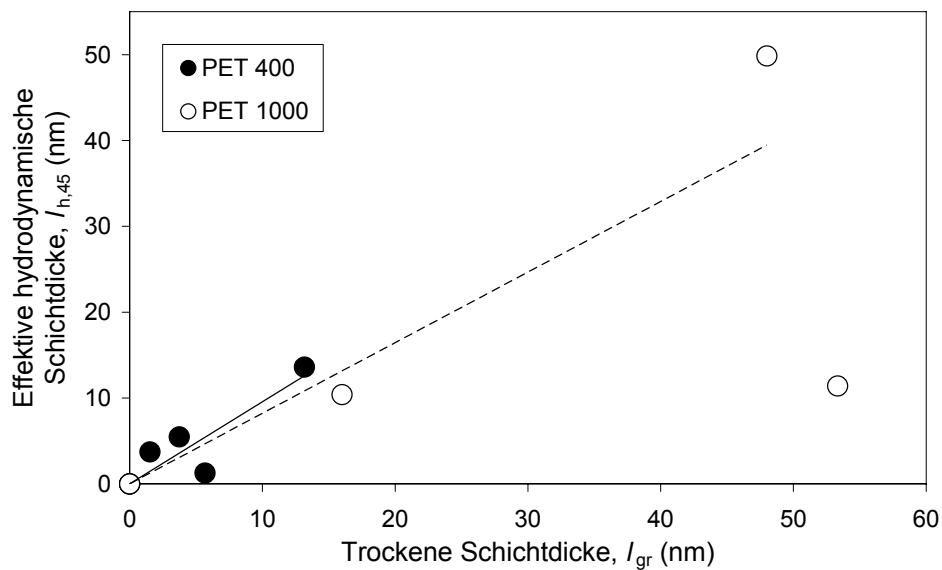


Abb. 6.8. Korrelation zwischen der trockenen Schichtdicke und der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke im kollabierten Zustand bei PNIPAAm-funktionalisierten PET 400- und PET 1000-Membranen.

Die Werte für die trockenen und hydrodynamischen Schichtdicken aller Membranen liegen in derselben Größenordnung und ein Zusammenhang ist deutlich zu erkennen. Diese Ergebnisse indizieren, dass im Gegensatz zu Präparationen und Messungen von Yang et al.^[11] der größte Teil des gefropften Polymers in den Poren lokalisiert ist. Die Verminderung der Porengröße durch gefropftes Polymer im kollabierten Zustand ist annähernd gleich dem minimalen Wert, der für eine komplette, gleichmäßige Verteilung an den Porenwänden zu erwarten ist. Die Abweichung von einer 1:1-Korrelation kann auf ein Quellen der Pfropfcopolymere im solvatisierten Zustand zurückgeführt werden. Dennoch waren die hydrodynamischen Schichtdicken bei höheren Funktionalisierungsgraden kleiner als erwartet. Dies kann mit anisotropem Quellen der Schichten oder mit Scherung der Polymerschichten bei den Permeabilitätsmessungen (siehe unten, Kapitel 6.4.4) erklärt werden. Zusätzlich bestätigen die Resultate in Abb. 6.7, dass die gravimetrischen Daten das Ausmaß der Membranfunktionalisierung besser repräsentieren als die Werte der reversiblen Farbstoffbindung (vgl. Kapitel 6.3.2).

Auch für die PNIPAAm-funktionalisierten Membranen ist ein klarer Zusammenhang zwischen den beiden Schichtdicken erkennbar (der Wert bei $l_{gr} = 53$ nm in Abb. 6.8 wurde als Ausreißer betrachtet). Die Steigungen der Regressionsgeraden beider Membranen sind ebenfalls im Bereich einer 1:1-Korrelation, liegen jedoch leicht darunter (0,96 für PET 400 und 0,82 für PET 1000). Diese geringfügigen Abweichungen können neben anisotroper Quellung vor allem mit einer Scherung der gefropften Polymerschicht erklärt werden, die für die PET 1000-Membran aufgrund der höheren Fließgeschwindigkeit bei gleichem hydrostatischem Druck größer ist als für die Membran mit den kleineren Porendurchmessern (Näheres zur Scherung siehe Kapitel 6.4.4).

Die Korrelationen zwischen den trockenen und den hydrodynamischen, kollabierten Schichten zeigen, dass Permeabilitätsmessungen sehr gut zur Bestimmung von Schichtdicken und somit zur Charakterisierung dünner gefropfter Homopolymerschichten an den Wänden isozylindrischer Membranporen geeignet sind. Es ist dabei anzumerken, dass bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen auftretende elektrokinetische Effekte an dieser Stelle bereits berücksichtigt wurden, eine Diskussion dieser Effekte wird in Kapitel 6.4.1 geführt.

6.3.5 Copolymere aus Polyacrylsäure und Poly-N-isopropylacrylamid

Bei diesen funktionalisierten Membranen wurde einerseits eine zufällige Reihenfolge beider Monomere an der Membranoberfläche fixiert (statistische Copolymerisation), andererseits wurden Blöcke sequentiell auf das Basispolymer gepfropft. Die Blockcopolymerisationen konnten aufgrund der bevorzugten Rekombination der Semipinakolradikale mit den wachsenden Kettenradikalen^[56] sowohl mit Benzophenon als auch mit Xanthon durchgeführt werden. Dabei wurde, wie bereits zu Beginn dieses Kapitels diskutiert, eine höhere Effektivität für Xanthon vorausgesagt.

Auch für die copolymer-funktionalisierten Membranen ist eine Korrelation zwischen den beiden Schichtdicken vorhanden, wie in Abb. 6.9 deutlich zu erkennen ist.

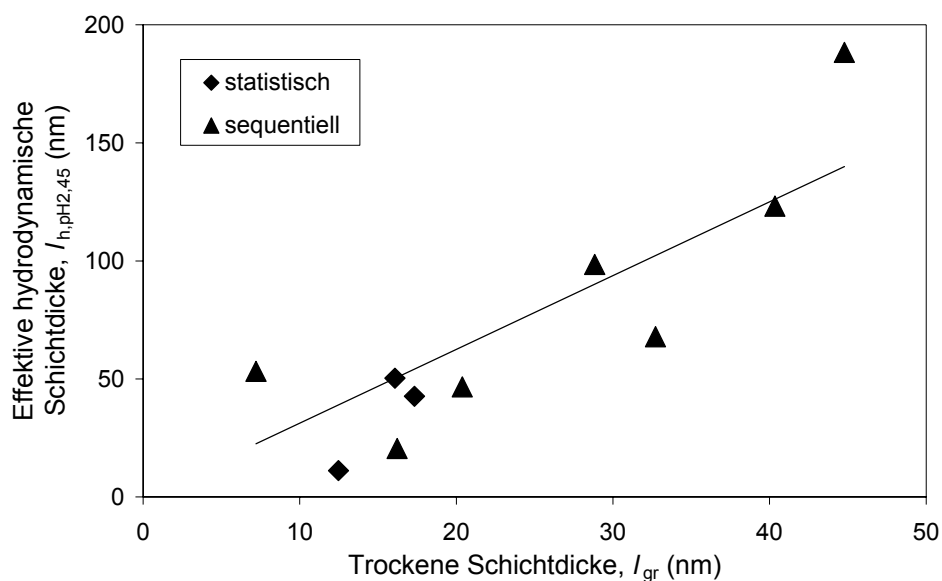


Abb. 6.9. Korrelation zwischen der trockenen Schichtdicke und der effektiven hydrodynamischen Schichtdicke im kollabierten Zustand bei PAA- und PNIPAAm-funktionalisierten PET 400-Membranen.

Diese Resultate zeigen, dass Permeabilitätsmessungen auch für die mit zwei unterschiedlich responsiven Polymeren funktionalisierten Membranen eine sehr gute Methode zur Charakterisierung der gepfropften Schichten darstellen. Dennoch gibt es einen signifikanten Unterschied zu den vorherigen Korrelationen, die Steigung der Regressionsgerade ist mit > 3 deutlich größer als die Steigungen bei den Homopolymeren. Diese Abweichung kann mit einem im Vergleich zu den Homopolymeren deutlicher ausgeprägten eindimensionalen Quellen der Copolymerschicht in vertikale Richtung erklärt werden.

6.4 Schichtdicken und stimuli-responsive Schichtdickenänderung von gequollenen Polymerschichten

Die funktionellen Monomere in dieser Arbeit wurden so gewählt, dass das resultierende Polymer bei einem externen Stimulus eine eindeutige, schnelle Konformationsänderung (Volumen- und somit Schichtdickenänderung) zeigt. Die Variation der Schichtdicke (Quellen), ausgelöst durch eine Änderung des pH-Werts (PAA) oder eine Temperaturänderung (PNIPAAm), konnte dann durch Permeabilitätsmessungen eindeutig charakterisiert werden.

6.4.1 Effekte der Messflüssigkeit

Die Porendurchmesser der Basismembranen beider Porengrößen bei 45 °C, errechnet aus den Permeabilitäten mit Reinstwasser, waren größer als der jeweilige nominelle Porendurchmesser (vgl. Tab. 5.10), lagen jedoch deutlich unter den Werten der Permporometrie und der Rasterelektronenmikroskopie. Dagegen waren die Durchmesser der PNIPAAm-funktionalisierten PET 400-Membranen mit moderatem Funktionalisierungsgrad bei 45 °C, d.h. im kollabierten Zustand der gepfropften Schicht, deutlich größer als die der Ausgangsmembranen. Bei höheren Funktionalisierungsgraden ebenso wie bei PNIPAAm-funktionalisiertem PET 1000 war dieser Effekt nicht zu beobachten, hier könnten die Poren aufgrund des hohen DGs bereits bei 45 °C partiell blockiert sein.

6.4.1.1 Elektroviskoser Effekt

Zur Aufklärung der Ursache für die signifikanten Abweichungen bei PET 400 wurde zunächst der Einfluss der Oberflächenladung untersucht. Dazu wurden die anionischen Carboxylgruppen durch Reaktion mit Diethylamin blockiert und somit an der Membranoberfläche fixierte Ladungen eliminiert (vgl. Kapitel 6.2). Des Weiteren wurden die Permeabilitäten dieser Diethylamin-modifizierten Membran und der Membranen mit Oberflächenladungen (400-U, 400-A und 1000-U) mit einer 0,1 M NaCl-Lösung gemessen. Die Ergebnisse in Tab. 5.11 und Tab. 5.14 zeigen, dass die effektiven Porendurchmesser der Basismembranen und der Diethylamin-modifizierten Membran bei einer Konzentration von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nahezu identisch waren. Dagegen war der Porendurchmesser der 400-U-D-Membran, gemessen mit Reinstwasser, deutlich höher als der der Basismembranen. Insgesamt zeigte sich somit ein deutlicher Anstieg der Permeabilität, wenn entweder bei Reinstwassermessungen die Oberflächenladung eliminiert wurde, oder wenn eine Salzlösung mit einer Konzentration von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ verwendet wurde.

Unter Berücksichtigung der Größenordnung dieses Effekts und der Einfluss nehmenden Parameter kann eine Änderung der Porengeometrie ausgeschlossen werden. Eine bessere Erklärung ist der sog. elektroviskose Effekt.^[72-75] In Reinstwasser bei einem pH-Wert > 5 liegen die Carboxylgruppen der unmodifizierten PET-Oberfläche vornehmlich in deprotonierter Form vor und die Oberflächenladung ist negativ (vgl. Abb. 5.10, Abb. 5.11 und Tab. 5.9). Eine Lösung mit geringer Ionenstärke hat eine große Debye-Länge. Als Konsequenz ergibt sich für die Membran ein Anstieg der scheinbaren Viskosität in den Kapillarporen^[72] und somit eine geringere aus der Permeabilität berechnete Porengröße. Die scheinbare Porengröße der Diethylamin-modifizierten Membran in Reinstwasser ist ähnlich dem Porendurchmesser, der mit einer 0,1 M NaCl-Lösung bestimmt wurde. Bei der NaCl-Lösung verursacht die deutlich kleinere Debye-Länge eine Verringerung der scheinbaren Viskosität in den Poren bis hin zu einem Wert, der von der reinen Lösung praktisch nicht mehr zu unterscheiden ist. Nach Huisman et al. repräsentieren die Porendurchmesser, die aus den Permeabilitäten mit relativ hoher Salzkonzentration (ca. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) berechnet werden, den tatsächlichen Porendurchmesser am besten, da hier alle auf Ladungen beruhenden Wechselwirkungen mit der Oberfläche minimiert sind. Der Anstieg der scheinbaren

Viskosität, der aus den Verhältnissen der Permeabilitäten mit Reinstwasser und 0,1 M NaCl berechnet werden kann, zeigt in Tab. 6.1 die Größenordnung des elektroviskosen Effekts.

Tab. 6.1. Anstieg der scheinbaren Viskosität bei 25 und 45 °C der unmodifizierten und aminierten PET 400-Membran und der unmodifizierten PET 1000-Membran.

Membran	Anstieg der Viskosität bei 25 °C (%)	Anstieg der Viskosität bei 45 °C (%)
400-U	34	37
400-A	27	38
1000-U	4	8

Mit freundlicher Hilfe von Prof. Dr. Andriy Yaroshchuk wurden Beispielberechnungen der relativen Elektroviskosität in NaCl-Lösung im Geltungsbereich des Standard-Space-Charge-Modells in identischen geraden zylindrischen Poren^[91] mit einer Oberflächenchemie ähnlich der einer unmodifizierten PET-Membran durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 6.10.

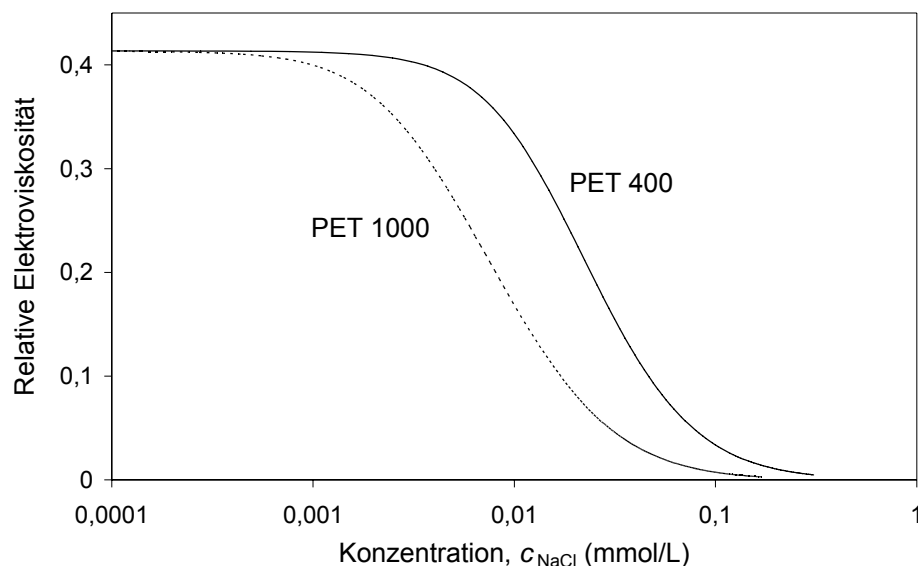


Abb. 6.10. Resultate der Beispielrechnungen der relativen Elektroviskosität in NaCl-Lösung im Geltungsbereich des Standard-Space-Charge-Modells (identische gerade zylindrische Poren mit Durchmessern von 692 und 1629 nm und einer Carboxylgruppenkonzentration an der Porenoberfläche von 45 pmol cm⁻²).

In stark verdünnten Lösungen wird der experimentelle Wert für PET 400 von ca. 37% erreicht und sogar leicht übertroffen. Dies gilt insbesondere für Reinstwasser (Konzentration ca. $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$). Bei größeren Konzentrationen (ab $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) dagegen ist die relative Elektroviskosität so gering, dass der Effekt praktisch nicht mehr nachweisbar ist. Auch dieses theoretische Ergebnis stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein (vgl. Tab. 5.14).

Bei der Membran mit den größeren Poren ist der berechnete Wert bei der Konzentration, bei der für PET 400 eine relative Elektroviskosität von 37% erreicht wurde, deutlich größer als der experimentell beobachtete Wert (21% statt 8%). Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung ist eine breitere Porengrößenverteilung für PET 1000 im Vergleich zu PET 400 (Standardabweichung von 8% vs. 2,5%, vgl. Tab. 5.1). Tatsächlich wird die Elektroviskosität durch Elektroosmose im Wirkungsbereich des Strömungspotentials verursacht. Letzteres wird kleiner als Resultat eines elektrischen „Kurzschlusses“ durch die kleineren Poren, die eine geringere hydraulische Permeabilität, aber größere elektrische Leitfähigkeiten aufweisen.

6.4.1.2 Ionenstärkeeffekt

Die Modellrechnungen in Kapitel 6.4.1.1 zeigen, dass auch die Ionenstärke der Messflüssigkeit einen signifikanten Einfluss auf die Permeabilität und damit auf den hydrodynamischen Porendurchmesser hat. Zur experimentellen Verifizierung wurden die Permeabilitäten von unmodifizierten und ausgewählten funktionalisierten PET 400-Membranen mit verschiedenen konzentrierten Salzlösungen gemessen (siehe Tab. 5.14), Abb. 6.11 stellt die Ergebnisse zusätzlich grafisch dar.

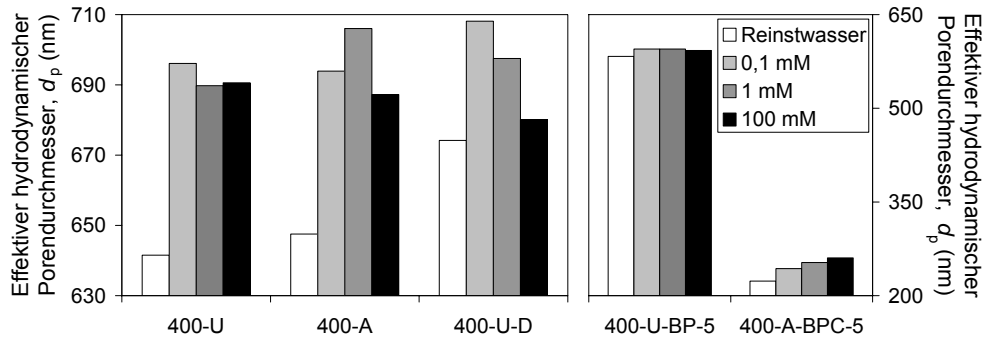


Abb. 6.11. Effektive hydrodynamische Porendurchmesser ausgewählter PET 400-Membranen bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen, ermittelt bei 25 °C.

Für die unmodifizierte Membran zeigte sich, dass der Grenzwert der Salzkonzentration, bei der eine maximale Permeabilität erreicht wurde, mit $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sehr gering war. Dieses Resultat steht im Einklang mit den theoretischen Ergebnissen. Auch die aminierte Membran weist ein ähnliches Verhalten auf. Die ungepfropfte 400-U-D-Membran hingegen zeigt sowohl bei der Reinstwasser-messung als auch bei den Salzmessungen einen annähernd konstanten Wert. Ersterer liegt etwas niedriger als die übrigen Werte, dies ist auf den nicht quantitativen Umsatz der Carboxylgruppen mit dem Diethylamin zurückzuführen. Die übrigen Permeabilitäten schwanken weitestgehend im Rahmen des Messfehlers.

Während die Permeabilitäten und somit die hydrodynamischen Porendurchmesser der Membran 400-U-BP-5 (geringer Funktionalisierungsgrad, vgl. Tab. 5.8) alle gleich groß waren, war für die Schichtdicke der Membran mit relativ hohem DG (400-A-BPC-5) im gequollenen Zustand eine deutliche Abhängigkeit von der Salzkonzentration erkennbar. Dieser Effekt unterscheidet sich jedoch signifikant von dem Einfluss der Salzkonzentration auf die Permeabilität der Basismembranen, d.h. der für den elektroviskosen Effekt charakteristische Schwellenwert der Salzkonzentration von $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ist hier nicht vorhanden. Der Anstieg des Quellgrads des nichtionischen PNIPAAm mit abnehmender Salzkonzentration kann mit Änderungen der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und mit polaren sowie hydrophoben Wechselwirkungen aufgrund von Veränderungen in der Struktur des Lösungsmittels (Wasser) erklärt werden.^[92] Bei Polymeren, die eine LCST aufweisen, ist dieser Effekt typischerweise deutlich kleiner als der Temperatur-induzierte Volumenübergang. Zhang et al.^[49] konnten einen signifikanten Einfluss der Salzkonzentration und insbesondere der Art des Anions, beschrieben

durch die Hofmeister-Serie, auf die LCST von PNIPAAm nachweisen. Von den dort untersuchten Salzen zeigte NaCl einen moderaten Effekt (Verringerung der LCST um 1 K bei einem Konzentrationsanstieg um 0,2 M).

6.4.2 pH-Effekte

Die Permeabilitätsmessungen der PAA-funktionalisierten Membranen wurden mit pH 2- und pH 7-Lösungen durchgeführt, um eine eindeutige Konformationsänderung der gepfropften Ketten zu erzielen ($pK_{A,PAA} \sim 4$, vgl. Abb. 5.7). Es war auffällig, dass die Permeabilitäten und somit die Porendurchmesser der Ausgangsmembranen bei pH 7 deutlich (ca. 20%) unter den Werten bei pH 2 lagen. Diese Differenz wurde im chronologischen Kontext dieser Arbeit zunächst mit einem reversiblen Quellen des Basismaterials PET erklärt, und nicht mit Einflüssen der Ionenstärke der Messlösung sowie der Oberflächenladung der Membran auf die Permeabilität. (siehe Kapitel 6.4.1). Der Fokus lag bei dieser Funktionalisierung jedoch primär auf der pH-Empfindlichkeit der gepfropften Polyacrylsäure, daher wurde an dieser Stelle auf eine nachträgliche Quantifizierung verzichtet.

Bei einer Änderung des pH-Werts über den pK_A -Wert der Polyacrylsäure hinaus auf pH 7 konnten deutlich kleinere Permeabilitäten als bei pH 2, d.h. eindeutige Schalteffekte, beobachtet werden (Abb. 5.8). Bei einem großen Funktionalisierungsgrad (erreicht durch eine hohe Monomerkonzentration und eine lange Belichtungszeit) wurden die Poren bereits im kollabierten Zustand der Pfropfpolymerketten teilweise blockiert, der Übergang in die expandierte Konformation hingegen bewirkte eine fast vollständige Blockierung. Auf der Basis dieser Kenntnisse wurden für die folgenden Membransynthesen geeignete Reaktionsbedingungen festgelegt, so dass ein moderater Funktionalisierungseffekt (großer Schalteffekt, keine Permeabilitätsverringerung bei pH 2) erzielt wurde. Dennoch erschwerte die große Variation der hydrodynamischen Schichtdicken (für die PAA-funktionalisierten Membranporen wenige nm bis 260 nm), d.h. das Ausmaß der Porenblockierung, einen quantitativen Vergleich der verschiedenen Funktionalisierungen, da ein Einfluss des effektiven Porendurchmessers auf die hydrodynamische Schichtdicke nicht ausgeschlossen werden konnte (vgl. Kapitel 6.4.4).

6.4.3 Temperatureffekte

Der erwartete temperatur-responsive Schalteffekt bei PNIPAAm-funktionalisierten Membranen konnte deutlich beobachtet werden (siehe Tab. 5.10). Für eine Monomerkonzentration von 5 Gew.-% bei PET 1000 konnte ein etwas größerer Effekt (eine Verringerung der Porengröße um ca. 37%) erzielt werden als bei PET 400 mit 10 Gew.-% Monomerkonzentration (Verringerung um 30%). Diese höhere Effektivität kann mit der zweifach kleineren inneren Oberfläche der PET 1000-Membran (berechnet aus den Ergebnissen der Permporometrie und den Permeabilitätsdaten mit 0,1 M NaCl-Lösung) erklärt werden, die zu einem in etwa doppelt so großen Funktionalisierungsgrad pro spezifischer Membranoberfläche führt (vgl. Kapitel 6.3.3). Daher konnte das Ausmaß des reversiblen Porenblockierens in der Größenordnung von mehreren Hundert Nanometern sehr gut durch die Reaktionsbedingungen der Funktionalisierung, angepasst an die Porengeometrie der jeweiligen Membran, reguliert werden. Dennoch ist eine detaillierte Analyse der Permeabilitätsdaten im Bezug auf die effektive Schichtdicke notwendig.

Abb. 6.12 und Abb. 6.13 zeigen die Auftragungen der effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser gegen die Verminderung der Porengröße, berechnet aus dem Funktionalisierungsgrad, der PET 400- und PET 1000-Membranen.

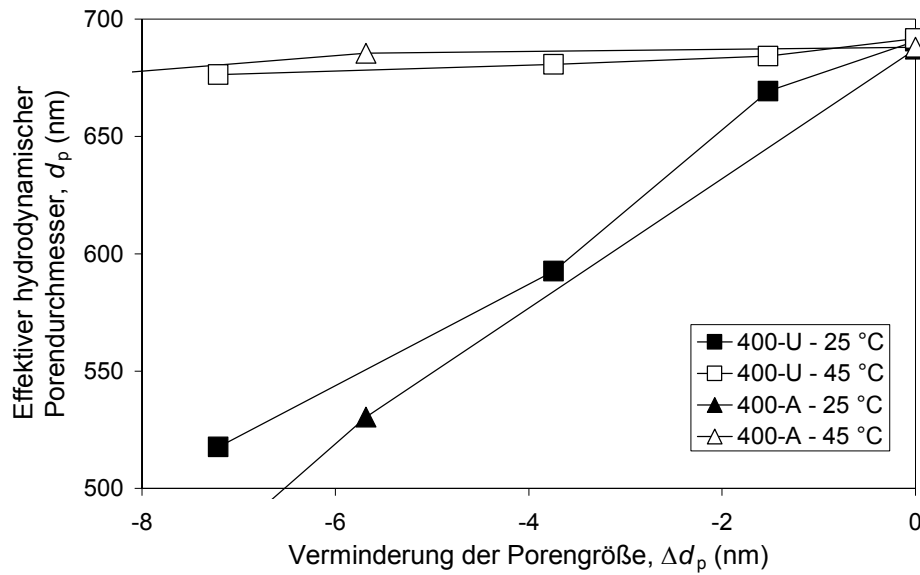


Abb. 6.12. Auftragung der effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser, berechnet aus den Permeabilitäten mit 0,1 M NaCl-Lösung, gegen die Verminderung der Porengröße, berechnet aus dem Funktionalisierungsgrad DG, der PET 400-Membranen.

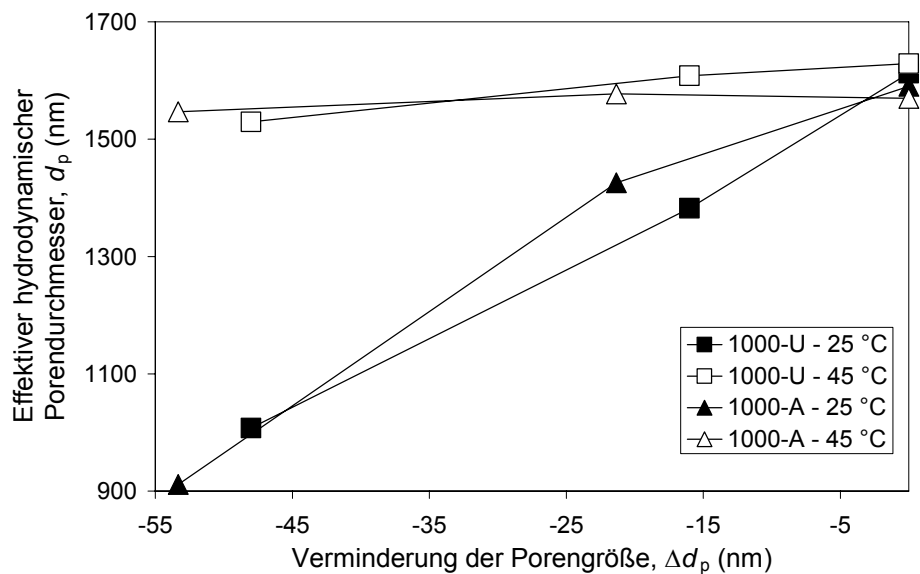


Abb. 6.13. Auftragung der effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser, berechnet aus den Permeabilitäten mit 0,1 M NaCl-Lösung, gegen die Verminderung der Porengröße, berechnet aus dem Funktionalisierungsgrad DG, der PET 1000-Membranen.

Aus Abb. 6.12 und Abb. 6.13 ist ersichtlich, dass für beide Porengrößen bei einer Salzkonzentration von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Funktionalisierungsgrad und dem effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser besteht. Dieser Zusammenhang ist zudem unabhängig von der verwendeten Methode der Oberflächenfunktionalisierung, wie Abb. 6.14 zeigt.

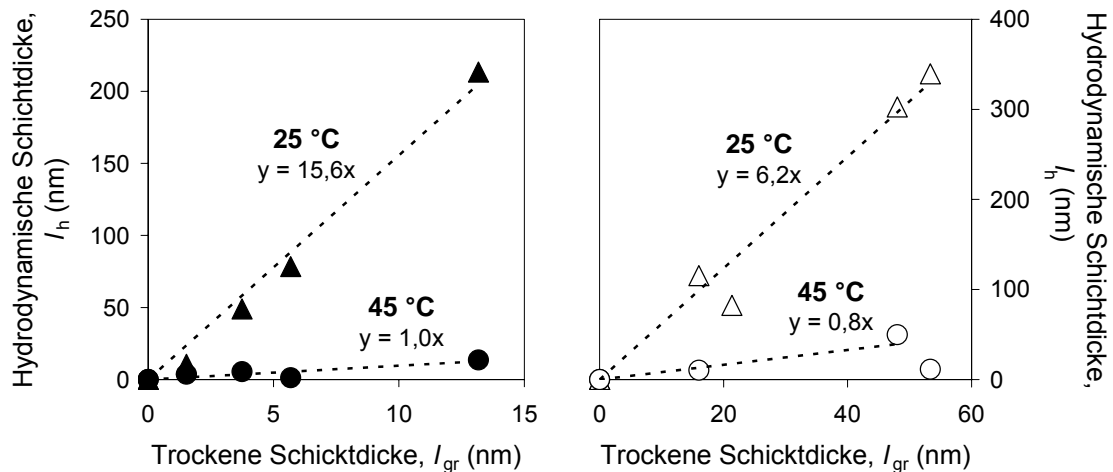


Abb. 6.14. Korrelation zwischen der trockenen Schichtdicke aus dem DG und der hydrodynamischen Schichtdicke des gepfropften PNIPAAm im gequollenen und kollabierten Zustand aus den Permeabilitätsmessungen mit $0,1 \text{ M NaCl}$ -Lösung.

Die Steigungen in Abb. 6.14 repräsentieren das Quellverhältnis der gepfropften Polymerschicht im Vergleich zum trockenen Zustand. Für beide Membrantypen ist die Steigung bei 45 °C etwa gleich Eins, eine Diskussion dazu wurde bereits ansatzweise in Kapitel 6.3.4 geführt. Für die o.a. Auslegung spricht der Mechanismus der Photoinitiation (siehe Kapitel 6.2.1 und Ulbricht et al.^[51]), dabei ist zu beachten, dass durch die Initiierung der Pfropfcopolymerisation die Funktionalität der Oberflächengruppen (d.h. die Carboxyl- oder Aminogruppen) nicht verbraucht wird. Durch die geringe Dichte könnten trockene Polymer-Agglomerationen bei Kontakt mit Wasser sowohl vertikal als auch lateral expandieren. Dies wäre unterschiedlich zu einer Polymer-Bürstenstruktur, bei der eine Expansion bevorzugt in vertikale Richtung stattfinden würde (siehe Abb. 6.15). Eine solch lockerere „Pilz-Struktur“ hat eine höhere Anfälligkeit gegenüber Scherung als eine Bürstenstruktur.^[89]

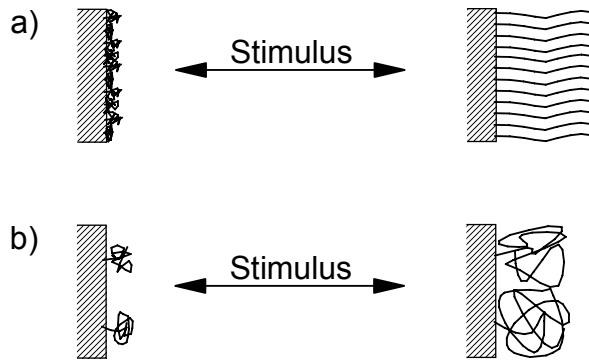


Abb. 6.15. Skizzierung des unterschiedlichen Quellverhaltens bei unterschiedlich gepfropfter Struktur der Polymerketten.

a) Bürstenstruktur mit vornehmlich vertikaler Expansion, b) „Pilz-Struktur“ mit bevorzugter lateraler und geringerer vertikaler Expansion.

Die Steigung für die PET 1000-Membran hingegen ist kleiner Eins (vgl. Kapitel 6.3.4). Eine zusätzliche Erklärung dafür wäre das deutlich kleinere Verhältnis von innerer zu äußerer Oberfläche im Vergleich zu PET 400 (6 gegenüber 27). Daraus resultierend hätte eine ungleichmäßige Verteilung des gepfropften Copolymers (weniger PNIPAAm in den Poren als an der äußeren Oberfläche) größere Konsequenzen für PET 1000. Beide o.a. Effekte haben jedoch keine Auswirkung auf die Genauigkeit der temperatur-responsiven Quellverhältnisse (siehe unten).

Die Quellverhältnisse (hydrodynamisch vs. hydrodynamisch) erhöhten sich bei geringerer Temperatur um einen Faktor 16 für PET 400 und einen Faktor 8 für PET 1000. Dies zeigt deutlich die große Flexibilität und die signifikante (einstellbare) Durchschnittskettenlänge des gepfropften PNIPAAm. Diese Eigenschaften können erneut auf den Initiierungsmechanismus der Pfcropfcopolymerisation zurückgeführt werden, da die oberflächenselektive Photoinitiation eindeutig die Bildung linearer Pfcropfpolymeren bei einer minimierten Beeinflussung durch Polymerisation in Lösung bevorzugt. Unter den hier angewandten Konditionen erhöhte sich die Kettenlänge bei einer gesteigerten Monomerkonzentration.

Der deutliche Unterschied zwischen den Quellverhältnissen der beiden Basis-membranen lässt darauf schließen, dass auch die Porengröße einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur des gepfropften Polymers im gequollen Zustand hat. Die effektive Schichtdicke für PET 1000 ist bei gleicher Oberflächendichte des

gepfropften Polymers kleiner. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich das Auftreten größerer Scherkräfte in den größeren Poren (siehe Kapitel 6.4.4).

6.4.4 Schereffekte

Obwohl die Permeabilitäten bei sehr geringen Transmembrandrücken mit relativ kleinen Fließgeschwindigkeiten ($0,2 \text{ m s}^{-1}$ bei PET 400) gemessen wurden, war der expandierte Zustand der PAA-Ketten nicht vollständig stabil. Abb. 5.5 und Abb. 5.6 zeigen, dass die Permeabilitäten mit dem Transmembrandruck deutlich ansteigen, während sie mit der Zeit bei hohen Fließgeschwindigkeiten abnehmen. Mit größer werdender Triebkraft (Druck) steigt die Fließgeschwindigkeit und somit die Schergeschwindigkeit, die auf die Porenwände wirkt. Die beobachtete Verringerung der Schichtdicke wäre somit auf diese Schereffekte zurückzuführen (siehe Abb. 6.16).

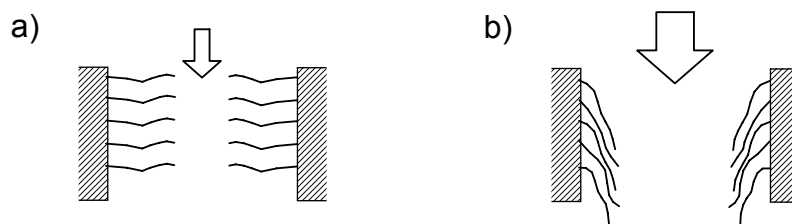


Abb. 6.16. Schematische Darstellung der Scherung von gepfropften Polymerketten in Membranporen.

a) geringe Fließgeschwindigkeit, b) hohe Fließgeschwindigkeit.

Des Weiteren gilt: je dicker die expandierte gepfropfte Schicht ist, desto anfälliger ist sie für eine Deformation durch Scherung. Die ungefähren Dichten der gepfropften Polymere konnten, wie bereits in Kapitel 6.4.2 erwähnt, zu $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ für Membranen mit hohem DG und $0,01 \text{ g cm}^{-3}$ für Membranen mit niedrigem DG berechnet werden. Trotz der geringen Genauigkeit der Bestimmung können die hier berechneten Werte den eingeschränkten Widerstand gegen Scherung erklären.

Der Einfluss der Zeit auf die Permeabilität ist weniger stark ausgeprägt als der Einfluss des Drucks. Ursache der Permeabilitätsabnahme könnte hier in Unregelmäßigkeiten der Porenstruktur, z.B. Kreuzungen unterschiedlich ausgerichteter Poren, liegen (vgl. Abb. 6.2). Dies wäre ähnlich dem Verhalten

anderer Mikrofiltrationsmembranen mit unregelmäßiger Porenstruktur, deren Poren mit responsiven Polymerschichten gepropft wurden.^[10,52]

Der Einfluss der Porengröße auf die Ppropfpolymerstruktur kann ebenfalls auf Scherkräfte zurückgeführt werden. Die linearen Fließgeschwindigkeiten bei den gewählten Messbedingungen wurden für unmodifizierte Membranen bei 25 °C zu 0,2 cm s⁻¹ (PET 400) und 1,0 cm s⁻¹ (PET 1000) berechnet. Aus den größeren Fließgeschwindigkeiten für PET 1000 resultiert eine größere mechanische Scherbelastung der gepropften Schicht mit relativ niedriger Dichte und somit eine im Vergleich zu PET 400 geringere Schichtdicke unter den experimentellen Bedingungen.

6.4.5 Kombinierte pH- und Temperatureffekte

Die statistische Variante der Funktionalisierung mit zwei verschiedenen Monomeren wurde zur Evaluierung der Eigenschaften der gepropften Copolymerketten mit zufälligen Sequenzen sowie als Referenz der nachfolgenden Blockcopolymerisation durchgeführt.

Wie Abb. 5.12 zeigt, ist ein pH-Effekt bei allen drei Membranen dieser Synthese, auch bei einem relativ geringen AA-Gehalt, existent. Letzteres in Kombination mit dem wenig (und nur bei pH 2) ausgeprägten Temperatureffekt weist darauf hin, dass der pH-Effekt den Temperatureffekt dominiert. Zusätzlich reagiert der Mechanismus der Konformationsänderung des PNIPAAm sehr empfindlich auf die Anwesenheit anderer Funktionalgruppen, was zu einer Verschiebung der LCST führen kann. Ebenso relevant ist die Länge der PNIPAAm-Sequenz. Erst ab einer bestimmten Sequenz kommt es im Sinne eines kooperativen Effekts zu einer verstärkten Hydrophobie der benachbarten Isopropylgruppen und die Vorzugssolvatation ändert sich. Diese Ergebnisse sind ähnlich den Befunden anderer Arbeitsgruppen.^[43,45,47] Des Weiteren können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen PNIPAAm und protoniertem PAA auftreten, was zu einem inversen Temperatureffekt führen kann (siehe Abb. 6.17).^[47,48]

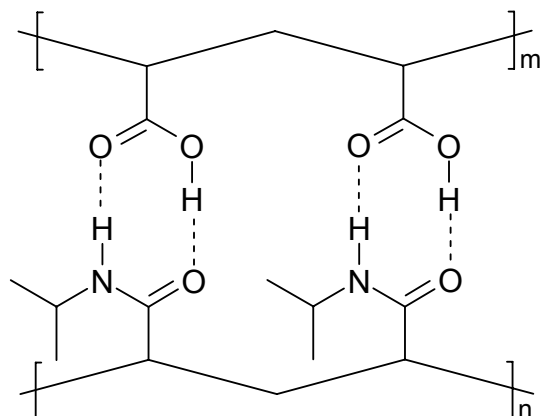


Abb. 6.17. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen PNIPAAm und PAA zur Erläuterung des inversen Temperatureffekts.^[47]

Die folgenden Blockcopolymerisationen wurden nun unter Reaktionsbedingungen in Reinstwasser durchgeführt, so dass die Reaktivitäten von NIPAAm und AA einander ähnlich waren, anders als bei der Blockcopolymerisation in Ethanol.^[44] Basierend auf den obigen Resultaten konnten dann alle auftretenden Beobachtungen bei verschiedenen Copolymerzusammensetzungen (dominierender pH-Effekt, weniger ausgeprägter Temperatureffekt und inverser Temperatureffekt bei geringem PNIPAAm-Gehalt) sehr gut erklärt werden.

Die Kontaktwinkel in Tab. 5.16 weisen auf ein Gelingen der sequentiellen Blockcopolymerisation (exemplarisch für die Blocksequenz PAA-PNIPAAm, d.h. PNIPAAm als „äußerem“ Block) hin. Bei 25 °C ist die Hydrophilie der funktionalisierten Membran ähnlich der der unmodifizierten (Amidgruppe vs. Carboxyl- bzw. Hydroxygruppe). Bei einer Temperaturerhöhung über die LCST des PNIPAAm hinaus stieg der Kontaktwinkel der unmodifizierten Membran erwartungsgemäß aufgrund der geringeren Oberflächenspannung des Wassers an, während der Kontaktwinkel der funktionalisierten Membran diesen Wert um 10° übertraf. Dies zeigt eindeutig die geringere Affinität der funktionalisierten Oberfläche gegenüber Wasser, was auf die Überlagerung der hydrophilen Eigenschaften der Amidgruppen im PNIPAAm durch den hydrophoben Charakter der Isopropylgruppen zurückzuführen ist. Ein solcher Effekt ist nur zu erwarten, wenn die äußere Oberfläche durch PNIPAAm dominiert wird.

Aus Abb. 5.13 oben ist ersichtlich, dass die PAA-PNIPAAm-Membran mit einem hohen PAA-Gehalt (PA-PN-92-8) einen inversen Temperatureffekt für beide pH-Werte aufweist. Die Gründe dafür wurden bereits oben diskutiert, dennoch war der Effekt der Wasserstoffbrückenbindung hier deutlicher ausgeprägt als bei den statistischen Pfcopolymeren, d.h. der Effekt trat bei geringerem PNIPAAm-Gehalt und (in gewissem Ausmaß) bei einem höherem pH-Wert auf. Dies kann mit einer stärkeren kooperativen Wirkung der Wasserstoffbrückenbindungen in Polymerblöcken im Vergleich zu den kürzeren Oligomersequenzen in statistischen Polymeren erklärt werden.

Während ein Temperatureffekt bei einem größeren PNIPAAm-Anteil (PA-PN-17-83) erst in Ansätzen erkennbar war, konnte der Porendurchmesser bei PA-PN-5-95a durch beide Stimuli signifikant geändert werden; hier wurde der Temperatureffekt durch den pH-Effekt überlagert. Diese Beobachtung wird von Philippova et al.^[93] und Díez-Peña et al.^[46] bestätigt, beide Gruppen berichten von einem bis zu 10-fach höheren Quellgrad von PAA (in dissoziierter Form bei 25 °C) im Vergleich zu PNIPAAm (bei 25 °C). Dabei sollte jedoch erwähnt werden, dass das pH-induzierte Quellen der gepfropften Schicht bei einem höheren pH-Wert als 5,6 noch größer wäre.^[93]

Die effektive Leistungsfähigkeit der gepfropften PAA-PNIPAAm-Schicht als Barriere gegen Dextran mit einer Größe von 4 kDa wurde für die PA-PN-5-95a-Membran mit Diffusionsmessungen evaluiert. Auch hier zeigte sich, dass diese Membran deutlich auf zwei unterschiedliche Stimuli reagierte. Ausgehend vom effektiven Diffusionskoeffizienten im vollständig kollabierten Zustand der Schicht (pH 2, 45 °C) erwirkte jeder Stimulus eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten um etwa eine Größenordnung. Demgegenüber konnte D_{eff} bei einem komplett gequollenen Pfropfpolymer (pH 5,6, 25 °C) um zwei Größenordnungen verringert werden. Diese Resultate zeigen deutlich den synergistischen Effekt des Ansprechverhaltens beider Stimuli, der auf die relativen Blocklängen zurückzuführen ist, sowie die Wirksamkeit der gepfropften Blockcopolymerschicht als Barriere trotz einer verhältnismäßig kleinen Dichte von ca. $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ im gequollenen Zustand.

Des Weiteren ist bei diesen Ergebnissen ein deutlicher Unterschied zu den Resultaten der konvektiven Permeabilitätsmessungen zu erkennen. Bei den Diffusionsmessungen wird die größte Effektivität der Schaltbarkeit vom vollständig kollabierten Zustand der gepfropften Polymerketten ausgehend erreicht, während bei den Permeabilitätsmessungen die größte Effektivität aus Richtung der blockierten Poren erzielt wird. Die Ursache liegt im Widerstand des gequollenen Pfropfcopolymers gegenüber dem konvektiven Fluss begründet. Dagegen stellt die gequollene Schicht bei der Diffusion zwar eine Barriere dar, vermag diese jedoch nicht vollständig zu verhindern. Umgekehrt ist bei geöffneten Poren, d.h. bei geringen Schichtdicken, eine annähernd uneingeschränkte Diffusion möglich, wohingegen der Fluss durch die Membranen bereits messbar kleiner wird.

Bei umgekehrter Blocksequenz war der inverse Temperatureffekt bereits bei einer 50:50 Blockcopolymerzusammensetzung vorhanden, während die pH-Abhängigkeit deutlich erkennbar war. Bei höheren PNIPAAm-Anteilen ($> 88\%$) war dagegen kein signifikanter pH-Effekt mehr erkennbar. Eine Erklärung dafür könnte eine Polydispersität der PNIPAAm-Kettenlängen im ersten gepfropften Block bieten, so dass keine zusammenhängende „äußere“ PAA-Schicht ausgebildet werden konnte und daher der Übergang des Quellens/Entquellens bei dem kurzkettigen PAA-Block weniger deutlich ausgeprägt war. Somit konnte für diese Blockcopolymersequenz keine Zusammensetzung des gepfropften Polymers identifiziert werden, bei der beide Stimuli große Schalteffekte erzielen konnten.

Wie Abb. 5.14 zeigt, wurde die Wirksamkeit des Schalteffekts mittels des Einsatzes von Xanthon als Photoinitiator signifikant gesteigert. Dies wurde durch die größere Anzahl der Reinitiiierungen durch die Ketyl-PAA Kettenenden sowie durch das verminderte Auftreten von unkontrollierten Initiierungen und Wachstumsreaktionen während der Synthese beider Blöcke erreicht (vgl. Kapitel 6.3). Die Poren dieser funktionalisierten Membranen konnten somit sehr effektiv durch beide Stimuli geöffnet und geschlossen werden, schematisch dargestellt in Abb. 6.18.

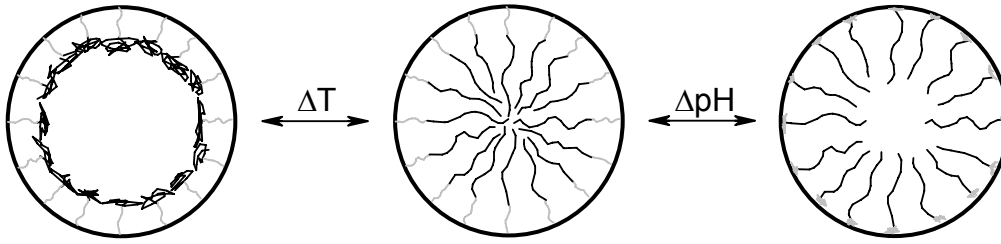


Abb. 6.18. Schematische Darstellung der reversiblen Porenblockierung/-öffnung, induziert durch zwei verschiedene Stimuli.

6.5 Anwendbarkeit auf größere Geometrien und Grenzen der Methode

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode der Schichtdickenbestimmung dünner gepropfter Polymere auf PET-Oberflächen wurde in relativ klein dimensionierten zylindrischen Geometrien mit Durchmessern von 700 bzw. 1600 nm etabliert, da diese aufgrund ihrer kapillarartigen Struktur eine fast ideale Voraussetzung für die Berechnungen nach Hagen-Poiseuille boten. Bei einem Scale-Up auf einen Porendurchmesser von 3000 nm zeigte sich, dass die Auswertung der Permeabilitätsmessungen dort nicht analog durchgeführt werden konnten.^[87] Die Ursachen lagen vornehmlich in dem signifikant kleineren Membranwiderstand der Membranen mit den größeren Poren, so dass auch die Widerstände vor und hinter der Membran berücksichtigt und der hydrostatische Druck um einen Korrekturfaktor berichtigt werden musste. Des Weiteren ist bei der PET 3000-Membran das Verhältnis des Porendurchmessers zur Membrandicke (3 μm : 20 μm) so groß, dass die einzelnen Poren nicht als Kapillaren angesehen werden können, was einen relevanten Einfluss auf das Strömungsprofil in den Poren hat und somit offensichtlich die Modellrechnung nicht mehr anwendbar ist. Dennoch ist eine Übertragbarkeit auf größere Porendurchmesser und/oder andersartige Geometrien durchaus realisierbar, wobei lediglich die Charakterisierbarkeit durch die hydraulischen Flussmessungen ausscheidet.

Auch ein klarer Verlust der Kontrolle der Pfcopolymerisation ist in größeren Dimensionen nahe liegend, da durch längere Polymerketten die Unordnung der Ketten in der Schicht steigt und die Wahrscheinlichkeit von Terminations- und Vernetzungsreaktionen zunimmt. Eine Möglichkeit, dem entgegenzuwirken, ist der Einsatz von Vernetzern zur Synthese von definierten Hydrogelen in Membranporen^[84,87] oder anderen Geometrien.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sollten PET-Kapillarporenmembranen mit stimuli-responsiven Polymersystemen funktionalisiert werden, um Beiträge zur Evaluierung dünner gepropfter Schichten leisten zu können. Des Weiteren sollte die Realisierbarkeit eines Modellsystems für Nanoventile untersucht werden.

Beide verwendeten Ausgangsmembranen mit nominellen Porengrößen von 400 und 1000 nm zeigten mit Hilfe zweier unabhängiger Messmethoden einen ca. 60% größeren effektiven Porendurchmesser. Trotzdem waren die Membranen aufgrund ihrer annähernd isozylindrischen Struktur sehr gut für den gewählten Zweck geeignet und die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der nachfolgenden Berechnungen mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung gegeben.

Durch die systematische Kombination der drei verschieden geladenen Membranoberflächen mit drei unterschiedlich geladenen Photoinitiatoren bei der Funktionalisierung von PET 400-Membranen mit Polyacrylsäure konnte ein signifikanter Einfluss der ionischen Interaktionen zwischen Oberfläche und Photoinitiator nachgewiesen werden und die Effektivität der Photoinitiation eindeutig erhöht werden. Der Transfer der Reaktionsbedingungen auf die Oberflächenfunktionalisierung mit Poly-N-isopropylacrylamid und im Anschluss daran auf Membranen mit einem größeren Porendurchmesser (PET 1000) zeigte, dass diese Effektivitätssteigerung sowohl von der Art des Monomers als auch von der Porengröße unabhängig war. In allen Fällen konnten die Poren durch einen externen Stimulus (pH- bzw. Temperaturänderung) eindeutig geöffnet und geschlossen werden.

Es konnte weiterhin herausgearbeitet werden, dass die effektiven hydrodynamischen Schichtdicken der gepropften Schicht im Nanometerbereich einfach und mit relativ hoher Präzision durch Permeabilitätsmessungen bestimmt werden können. Dabei auftretende Effekte der Mikro- und Nanoskala, namentlich elektroviskoser Effekt, Ionenstärkeeffekt und Schereffekt, müssen berücksichtigt werden und können u.U. quantitativ ermittelt oder durch die Anwendung von Modellrechnungen vorhergesagt werden.

Die Verwendung von Xanthon zur Initiierung einer „lebenden“ radikalischen Pfropfcopolymerisierung einer Membran, die auf zwei unterschiedliche Stimuli reagiert, zeigte eine deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit der Membran im Bezug auf das Modell des Nanoventils. Die effektive Schaltbarkeit der Membran durch beide Stimuli – unabhängig voneinander und gemeinsam – konnte signifikant erhöht werden.

Perspektivisch ist eine Übertragung der in dieser Arbeit entwickelten Systeme auf andere Polymersubstrate und andere (Kanal-)Geometrien denkbar. Auch die Verwendung anderer Stimuli und Lösungsmittel stellen künftige Erweiterungsmöglichkeiten dar. Zusätzlich wird bereits in einem Nachfolgeprojekt die Verbesserung der Kontrollierbarkeit der „Grafting-from“-Reaktionen durch ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) untersucht. Diese Methode bietet den Vorteil einer engen Molekulargewichtsverteilung der gepfropften Polymerketten, wodurch die Beeinflussung der effektiven Schichtdicken durch Scherkräfte minimiert werden sollen, sowie einer definierteren Synthese von Blockcopolymeren, die auf zwei unterschiedliche Stimuli reagieren.

8 Literaturverzeichnis

- [1] K. Kato, E. Uchida, E. Kang, T. Uyama, Y. Ikada, *Prog. Polym. Sci.*, 28, **2003**, 209.
- [2] V. Thom, K. Jankova, M. Ulbricht, J. Kops, G. Jonsson, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, **1998**, 2723.
- [3] J. Pieracci, J. V. Crivello, G. Belfort, *Chem. Mater.*, 14, **2002**, 256.
- [4] S. Tazuke, H. Kimura, *Makromol. Chem.*, 179, **1978**, 2603.
- [5] P. Y. Zhang, B. Rånby, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, **1990**, 1459.
- [6] B. Rånby, F. Z. Guo, *Polym. Adv. Technol.*, 5, **1994**, 829.
- [7] D. Ruckert, G. Geuskens, P. Fondu, S. van Erum, *Eur. Polym. J.*, 31, **1995**, 431.
- [8] M. Ulbricht, *React. Funct. Polym.*, 31, **1996**, 165.
- [9] L. Liang, X. Feng, L. Peurrung, V. Viswanathan, *J. Membr. Sci.*, 162, **1999**, 235.
- [10] T. Peng, Y. L. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, **2000**, 778.
- [11] B. Yang, W. T. Yang, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 40, **2003**, 309.
- [12] A. S. Hoffman, *Macromol. Symp.*, 98, **1995**, 645.
- [13] K. F. Arndt, D. Kuckling, A. Richter, *Polym. Adv. Technol.*, 11, **2000**, 498.
- [14] D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, B. H. Jo, *Nature*, 404, **2000**, 588.
- [15] B. Zhao, J. S. Moore, *Langmuir*, 17, **2001**, 4758.
- [16] M. E. Harmon, M. Tang, C. W. Frank, *Polymer*, 44, **2003**, 4547.
- [17] C. Yu, S. Mutlu, P. Selvaganapathy, C. H. Mastrangelo, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Anal. Chem.*, 75, **2003**, 1958.
- [18] M. Ulbricht, *Polymer*, 47, **2006**, 2217.
- [19] P. C. Wang, D. L. DeVoe, C. S. Lee, *Electrophoresis*, 22, **2001**, 3857.
- [20] T. C. Kuo, D. M. Cannon, Y. Chen, J. J. Tulock, M. A. Shannon, J. V. Sweedler, P. W. Bohn, *Anal. Chem.*, 75, **2003**, 1861.
- [21] B. Yang, W. Yang, *J. Membr. Sci.*, 258, **2005**, 133.
- [22] V. B. Ivanov, J. Behnisch, A. Holländer, F. Mehdorn, H. Zimmermann, *Surf. Interface Anal.*, 24, **1996**, 257.
- [23] C. R. Martin, M. Nishizawa, K. Jirage, M. Kang, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 1925.

- [24] Y. Ito, Y. S. Park, Y. Imanishi, *Macromol. Rapid Commun.*, 18, **1997**, 221.
- [25] H. Iwata, I. Hirata, Y. Ikada, *Langmuir*, 13, **1997**, 3063.
- [26] A. Papra, H. G. Hicke, D. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, **1999**, 1669.
- [27] H. G. Hicke, M. Ulbricht, M. Becker, S. Radosta, A. G. Heyer, *J. Membr. Sci.*, 161, **1999**, 239.
- [28] H. Nedelmann, T. Weigel, H. G. Hicke, J. Müller, D. Paul, *Surf. Coat. Technol.*, 116-119, **1999**, 973.
- [29] W. Lequeieu, N. I. Shtanko, F. E. Du Prez, *J. Membr. Sci.*, 256, **2005**, 64.
- [30] H. G. Hicke, M. Becker, B. R. Paulke, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.*, 282, **2006**, 413.
- [31] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, 17, **1992**, 163.
- [32] M. Shibayama, T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci.*, 109, **1993**, 1.
- [33] T. Okano, *Adv. Polym. Sci.*, 110, **1993**, 179.
- [34] J. Kopeček, *Nature*, 417, **2002**, 388.
- [35] X.-Z. Zhang, Y.-Y. Yang, T.-S. Chung, K.-X. Ma, *Langmuir*, 17, **2001**, 6094.
- [36] D. E. Bergbreiter, R. Hughes, J. Besinaiz, C. Li, P. L. Osburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 8244.
- [37] C. Fänger, H. Wack, M. Ulbricht, *Macromol. Biosci.*, 6, **2006**, 393.
- [38] K. Kontturi, S. Mafé, J. A. Manzanares, B. L. Svarfvar, P. Viinikka, *Macromolecules*, 29, **1996**, 5740.
- [39] S. H. Hsu, T. L. Yu, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, **2000**, 476.
- [40] W. F. Lee, Y. J. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, **2001**, 2487.
- [41] O. Ramon, E. Kesselman, R. Berkovici, Y. Cohen, Y. Paz, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 39, **2001**, 1665.
- [42] P. W. Atkins, J. de Paula, „*Physical Chemistry*“, 7th edition, Oxford University Press, Oxford **2002**.
- [43] S. Zhou, B. Chu, *J. Phys. Chem. B*, 102, **1998**, 1364.
- [44] W. Xue, S. Champ, M. B. Huglin, *Polymer*, 41, **2000**, 7575.
- [45] T. Peng, Y.-L. Cheng, *Polymer*, 42, **2001**, 2091.
- [46] E. Díez-Peña, I. Quijada-Garrido, J. M. Barrales-Rienda, *Macromolecules*, 35, **2002**, 8882.
- [47] G. Chen, A. S. Hoffman, *Nature*, 373, **1995**, 49.
- [48] D. E. Bergbreiter, B. L. Case, Y. S. Liu, J. W. Caraway, *Macromolecules*, 31, **1998**, 6053.

- [49] Y. Zhang, S. Furyk, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 14505.
- [50] L. Jaenicke, *Chem. unserer Zeit*, 30, **1996**, 47.
- [51] M. Ulbricht, A. Oechel, C. Lehmann, G. Tomaschewski, H. G. Hicke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, **1995**, 1707.
- [52] L. Y. Chu, T. Niitsuma, T. Yamaguchi, S. I. Nakao, *AIChE J.*, 49, **2003**, 896.
- [53] N. I. Shtanko, V. Y. Kabanov, P. Y. Apel, M. Yoshida, A. I. Vilenskii, *J. Membr. Sci.*, 179, **2000**, 155.
- [54] E. Uchida, Y. Uyama, Y. Ikada, *Langmuir*, 9, **1993**, 1121.
- [55] H. Ma, R. H. Davis, C. N. Bowman, *Macromolecules*, 33, **2000**, 331.
- [56] W. Yang, B. Rånby, *Macromolecules*, 29, **1996**, 3308.
- [57] J. M. Marchand-Brynaert, M. Deldime, I. Dupont, J. L. Dewez, Y. J. Schneider, *J. Colloid. Interface Sci.*, 173, **1995**, 236.
- [58] B. Klosterkamp, *Diplomarbeit*, Universität Essen, **2002**.
- [59] R. Brückner, „*Reaktionsmechanismen*“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [60] K. Grundke, H. J. Jacobasch, *Metalloberfläche*, 49, **1995**, 275.
- [61] S. L. Fleger, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, „*Elektronenmikroskopie*“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [62] M. Mulder, „*Basic Principles of Membrane Technology*“, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1996**.
- [63] A. Jena, K. Gupta, *Fluid/Part. Sep. J.*, 4, **2002**, 227.
- [64] P. Shao, R. Y. M. Huang, X. Feng, W. Anderson, *AIChE J.*, 50, **2004**, 557.
- [65] D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, M. Guiver, *J. Membr. Sci.*, 145, **1998**, 211.
- [66] C. Werner, H. Körber, R. Zimmermann, S. Dukhin, H.-J. Jacobasch, *J. Colloid Interf. Sci.*, 208, **1998**, 329.
- [67] C. Lettmann, D. Möckel, E. Staude, *J. Membr. Sci.*, 159, **1999**, 243.
- [68] A. Yaroshchuk, V. Ribitsch, *Langmuir*, 18, **2002**, 2036.
- [69] Y. H. M. Chan, R. Schweiss, C. Werner, M. Grunze, *Langmuir*, 19, **2003**, 7380.
- [70] D. Meinhold, R. Schweiss, S. Zschoche, A. Janke, A. Baier, F. Simon, H. Dorschner, C. Werner, *Langmuir*, 20, **2004**, 396.
- [71] R. Zangi, J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* 127, **2005**, 2272.

- [72] I. H. Huisman, G. Trägårdh, C. Trägårdh, A. Pihlajamäki, *J. Membr. Sci.*, 147, **1998**, 187.
- [73] S. Levine, J. R. Marriott, G. Neale, N. Epstein, *J. Colloid Interf. Sci.*, 52, **1975**, 136.
- [74] W. R. Bowen, F. Jenner, *J. Colloid Interf. Sci.*, 173, **1995**, 388.
- [75] A. Szymczyk, B. Aoubiza, P. Fievet, J. Pagetti, *J. Colloid Interface Sci.*, 216, **1999**, 285.
- [76] P. Vainshtein, C. Gutfinger, *J. Micromech. Microeng.*, 12, **2002**, 252.
- [77] V. M. Starov, W. R. Bowen, J. S. Welfoot, *J. Colloid Interface Sci.*, 240, **2001**, 509.
- [78] M. Pontié, *J. Membr. Sci.*, 154, **1999**, 213.
- [79] C. Geismann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen, **2003**.
- [80] T. Itoh, H. K. Hall, *Macromolecules*, 23, **1990**, 4879.
- [81] S. Hassoon, A. Sarker, A. Y. Polykarpov, M. A. J. Rodgers, D. C. Neckers, *J. Phys. Chem.*, 100, **1996**, 12386.
- [82] H. G. O. Becker, „*Einführung in die Photochemie*“, 3. bearbeitete Auflage, VCH Wiley, Weinheim, **1998**.
- [83] K. Rodemann, E. Staude, *J. Membr. Sci.*, 104, **1995**, 147.
- [84] C. Fänger, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2005**.
- [85] M. Ulbricht, M. Riedel, U. Marx, *J. Membr. Sci.*, 120, **1996**, 239.
- [86] M. Becker, N. Provart, I. Lehmann, M. Ulbricht, H. G. Hicke, *Biotechnol. Progr.*, 18, **2002**, 964.
- [87] S. Özdemir, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen, **2006**.
- [88] R. Zimmermann, S. Dukhin, C. Werner, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 8544.
- [89] R. P. Castro, H. G. Monbouquette, Y. Cohen, *J. Membr. Sci.*, 179, **2000**, 207.
- [90] H. J. Kreuzer, R. L. C. Wang, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 8384.
- [91] A. E. Yaroshchuk, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 60, **1995**, 1.
- [92] T. G. Park, A. S. Hoffman, *Macromolecules*, 26, **1993**, 5045.
- [93] O. E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert, A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, 30, **1997**, 8278.

A Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
AA	Acrylsäure
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BP	Benzophenon
BPC	4-Benzoylbenzoesäure
BPN	N-(p-Benzoylbenzyl)-N,N,N-triethylammoniumbromid
DMF	N,N'-Dimethylformamid
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
LCST	Lower Critical Solution Temperature
NBS	N-Bromsuccinimid
NIPAAm	N-Isopropylacrylamid
PAA	Polyacrylsäure
PEG	Polyethylenglykol
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Photoinitiator
PNIPAAm	Poly-N-isopropylacrylamid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEPA	Tetraethylenpentamin

B Symbolverzeichnis

<u>Symbol</u>	<u>Bedeutung</u>
A	Fläche
A_{Membran}	äußere Membranfläche
A_{Pore}	Fläche einer Pore
A_{Poren}	Fläche aller Poren
A_{spez}	spezifische Membranoberfläche
c	Konzentration
c_{AA}	Acrylsäurekonzentration
c_{COOH}	Carboxylgruppenkonzentration
c_{NaCl}	Natriumchloridkonzentration
dc	Konzentrationsabnahme
Δc	Gradient der molaren Stoffmengenkonzentration
d_p	Porendurchmesser
Δd_p	Differenz der Porendurchmesser
D	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
DG	Funktionalisierungsgrad pro spezifischer Membranoberfläche
e	Elementarladung
ΔE	Strömungspotential
J	Diffusionsstrom
J_v	Volumenfluss durch die Membran
J/p	Permeabilität
k	Boltzmann-Konstante
l_{gr}	trockene Schichtdicke
l_h	effektive hydrodynamische Schichtdicke
L_M	Membrandicke
n_p	Anzahl der Poren
ΔN	Stoffmengendifferenz
p	Druck
ΔP	Druckdifferenz
r	Kapillarradius

r_p	Porenradius
t	Zeit
Δt	Zeitdifferenz
T	Temperatur
V	Volumen
V_p	Volumen des Permeats bezogen auf eine Pore
x	Strecke
dx	Strecke
γ_g	Grenzflächenenergie flüssig/gasförmig
γ_{sg}	Grenzflächenenergie fest/gasförmig
γ_{sl}	Grenzflächenenergie fest/flüssig
$\varepsilon_{A,max}$	Absorptionskoeffizient im Maximum
ε_M	Porosität
ε_r	Dielektrizitätskonstante
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ζ	Zetapotential
η	dynamische Viskosität
θ	Kontaktwinkel
κ	Debye-Konstante
κ^{-1}	Debye-Länge
κ_L	Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge
λ_{ex}	Wellenlänge des anregenden Lichts
λ_{em}	Wellenlänge des emittierten Lichts
λ_{max}	Wellenlänge im Maximum
Λ	molare Leitfähigkeit
μ_a	scheinbare Viskosität
μ_0	Viskosität der reinen Lösung
ρ_p	Porendichte
ρ_{PAA}	Dichte der Polyacrylsäure
$\rho_{PNIPAAm}$	Dichte des Poly-N-isopropylacrylamids
Ψ	elektrisches Potential

C Chemikalienliste

Chemikalie

Hersteller

Aceton p.a.	Acros Organics
Acrylsäure wasserfrei $\geq 99\%$	Fluka
2,2'-Azoisobutyronitril $> 98\%$	Fluka
Benzophenon $\geq 99,0\%$	Fluka
4-Benzoylbenzoesäure $\geq 98,0\%$	Fluka
N-Bromsuccinimid 99%	Acros Organics
Chloroform p.a.	AppliChem
Diethylamin puriss. plus $\geq 99,7\%$	Fluka
Diethylether $> 99,5\%$	Fluka
N-N'-Diisopropylcarbodiimid 99%	Acros Organics
Dimethylformamid 99%	Acros Organics
Essigsäureethylester p.a.	AppliChem
Ethanol p.a.	VWRInternational
FITC-Dextran 4 kDa	Fluka
1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen („Galwick“)	Porous Materials, Inc.
n-Hexan 98,8%	VWRInternational
1-Hydroxybenzotriazol 98%	Acros Organics
N-Isopropylacrylamid 97%	Aldrich
Kaliumchlorid 1 N Maßlösung	Bernd Kraft
Kaliumpermanganat p.a. $\geq 99,0\%$	Fluka
4-Methylbenzophenon 97%	Acros Organics
Natriumchlorid 99,9%	VWRInternational
Natriumhydroxid 99%	Roth
Orange II	Acros Organics
2-Propanol p.a.	J. T. Baker
Salzsäure rauchend 37% p.a.	AppliChem
Schwefelsäure z.A. 95-97%	J. T. Baker

Tetrachlorkohlenstoff p.a.	Acros Organics
Tetraethylenpentamin tech.	Acros Organics
Thioninacetat	Acros Organics
Toluol z.A.	FisherChem
Triethylamin p.a.	Fluka
Xanthon purum $\geq 97\%$	Fluka

D Publikationsliste

Fachzeitschriften

- 2004 C. Geismann, M. Ulbricht, "Photoreactive Functionalisation of Track-etched Membrane Surfaces and Pores with Smart Polymer Systems", *Membrane News*, 66, **2004**, 26.
- 2005 C. Geismann, M. Ulbricht, "Photoreactive Functionalization of Poly(ethylene terephthalate) Track-Etched Pore Surfaces with 'Smart' Polymer Systems", *Macromol. Chem. Phys.*, 206, **2005**, 268.
- 2006 H. Urch, C. Geismann, M. Ulbricht, M. Eppe, "Deposition of functionalized calcium phosphate nanoparticles on functionalized polymer surfaces", *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 37, **2006**, 422.
- 2006 M. Ulbricht, S. Özdemir, C. Geismann, "Functionalized track-etched membranes as versatile tool to investigate stimuli-responsive polymers for 'smart' nano- and microsystems", *Desalination*, 199, **2006**, 150.
- 2007 C. Geismann, A. Yaroshchuk, M. Ulbricht, "Permeability and Electrokinetic Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Capillary Pore Membranes with Grafted Temperature-Responsive Polymers", *Langmuir*, 23, **2007**, 76.
- 2007 M. Ulbricht, C. Geismann, "Block copolymer grafted poly(ethylene terephthalate) capillary pore membranes distinctly and fast switchable by two different stimuli", *in Vorbereitung*.

Konferenzbeiträge

- 2005 19. Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie der GDCh, Jena
Vortrag: "Photoreactive surface functionalization of isoporous membranes with grafted responsive polymers"
- 2006 8. JCF-Frühjahrssymposium, Konstanz
Vortrag: "Functionalization of Capillary Pore Surfaces with Stimuli Responsive Polymers"
- 2006 20th Bratislava International Conference on Macromolecules, "Advanced Polymeric Materials", Bratislava, Slowakei
Vortrag: "Grafted Stimuli Responsive Polymers in Isocylindrical Membrane Pores as Model Systems for Micro- and Nanovalves"

Posterbeiträge

- 2004 Informationstag der DECHEMA: "Membranmaterialien – Anforderungen und Eigenschaften in den verschiedenen Anwendungen", Frankfurt am Main
C. Geismann, M. Ulbricht, "Photoreaktive Funktionalisierung von Kernspurmembranoberflächen und -poren mit 'intelligenten' Polymersystemen"
- 2004 Euromembrane 2004, Hamburg
C. Geismann, M. Ulbricht, "Photoreactive Functionalization of Track-etched Membrane Surfaces and Pores with Smart Polymer Systems"
(Posterpreis der Session "Polymeric membranes I")
- 2005 2. GDCh-RSC-Industrie-Tour
C. Geismann, M. Ulbricht, "Photoreactive Surface Functionalization of Isoporous Membranes with Grafted Responsive Polymers"
- 2005 GDCh-Jahrestagung 2005, Düsseldorf
C. Geismann, M. Ulbricht, "Photoreactive Surface Functionalization of Isoporous Membranes with Grafted Responsive Polymers"
- 2005 DECHEMA BioNanoMaT: "Bioinspired Nanomaterials for Medicine and Technologies", Marl
C. Geismann, M. Ulbricht, "Photoreactive Surface Functionalization of Isoporous Membranes with Grafted Responsive Polymers"

E **Lebenslauf**

Persönliche Daten

Christian Geismann
geboren am 2. Juli 1976 in Dorsten
verheiratet

Schul Ausbildung

1982 – 1986 Albert-Schweitzer-Grundschule, Dorsten
1986 – 1995 Gymnasium Petrinum, Dorsten
Abschluss: Allg. Hochschulreife

Wehrdienst

1995 – 1996 Grundwehrdienst

Hochschulausbildung

10/1996 – 09/1997 Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Studium der Lebensmittelchemie
10/1997 – 07/2003 Universität Duisburg-Essen
Studium der Chemie
04/2000 Diplomvorprüfung
09/2001 – 12/2001 University of Huddersfield, Großbritannien
Vertiefungspraktikum "Oxidation of activated carbons and their
characterization"
11/2002 Diplomprüfungen
01/2003 – 07/2003 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie II,
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Ulbricht,
„Schaltbare Porenmembranen durch intelligente Polymersysteme“
22.07.2003 Diplom-Chemiker
09/2003 – 10/2006 Wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Chemie II,
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Ulbricht,
Anfertigung der vorliegenden Dissertation
"Schaltbare Kapillarporenmembranen durch Oberflächen-
funktionalisierung mit stimuli-responsiven Polymersystemen"

Beruf

seit 11/2006 Laborleiter bei Momentive Performance Materials GmbH & Co. KG,
Leverkusen